Année 1968

N° d'Ordre 495

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES

Mention "Sciences Appliquées"

par

Bernard BITSCH

Ingénieur-Chimiste E.S.C.M.

Première Thèse

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS DES POLYSTYRENES α ω DISULFONIQUES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 17 décembre 1968 devant la Commission d'Examen

MM. J. BYE — Président

C. WIPPLER, A. BANDERET — Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN
Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT
Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, CH. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE	T.	Physique générale
F. STUTINSKY	T.	Physiologie générale
B. WURTZ	T.T.P.	Chimie biologique

J. BRENET	T.	Electrochimie
G. OURISSON	T.T.P.	Chimie
A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	P.S.C.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physie
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie

A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie
G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs Associés :

S.R. DE GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Mr. LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maitres de conférences Associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547012_0022

A mes Parents

A mon Maître

Monsieur Albert BANDERET

en respectueux hommage

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Chimie de MULHOUSE.

Que Monsieur le Professeur Albert BANDERET qui m'a dirigé avec une grande sollicitude tout au long de mes recherches, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour tous les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour la bonté et la patience dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Je suis heureux de pouvoir exprimer toute la reconnaissance que je porte à Monsieur Gérard RIESS, Professeur à l'Ecole Supérieure de Chimie de MULHOUSE pour l'intérêt qu'il m'a manifesté durant cette étude.

Celle-ci a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel du Centre d'Etudes et de Recherches des Charbonnages de France. J'adresse mes plus sincères remerciements à la Direction Générale de cet organisme et en particulier à Monsieur le Professeur M. LETORT, Directeur Général Scientifique ainsi qu'à Monsieur J. VERGNE, qui a bien voulu être mon parrain, pour la bienveillance qu'ils m'ont toujours témoignée.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs J. BYE et C. WIPPLER, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de STRASBOURG pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Il m'est agréable de remercier ici Mesdemoiselles J. PAYTUVI et M.J. GOMEZ pour leur aide efficace dans l'édition de ce travail.

J'adresse également un grand merci à tous mes amis du Laboratoire pour les nombreux services qu'ils m'ont rendus pendant la durée de mon séjour parmi eux.

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 4

Ière PARTIE : Désactivation des polystyrènes anioniques 6

CHAPITRE I : Synthèse de polymères porteurs de groupements sulfoniques en bout de chaîne 7

1.1. Polymérisations radicalaires 8
1.1. Polymérisations anioniques 10
1.2.1. Désactivation à l'aide de SO_3 10
1.2.15. Caractérisation du sulfite dans la réaction du n butyl-lithium sur le SO_3 12
1.2.16. Observations dans le cas du polystyrène 14

1.2.2. Désactivation à l'aide de soufre pur 15
1.2.26. Oxydation 18

1.2.3. Méthode par l'éthane-bromo-1-sulfonate de Na-2 20

1.2.4. Réaction avec les sultones :
- propane-sultone
- naphtosultone
et les dérivés naphtaléniques 24

CHAPITRE II : Réaction des dérivés naphtaléniques sur les polystyrènes anioniques "vivants" 25

2.1. Description d'une désactivation par la naphtosultone 25
2.2. Etude du phénomène d'augmentation du poids moléculaire 29
2.2.1. Réaction du n butyl-lithium sur la naphtosultone 29

2.2.2. Réaction avec la propane-sultone 30

2.2.3. Influence du noyau naphtalénique 32

2.2.4. Analyse des groupements fixés sur la molécule lors de la réaction avec la naphtosultone ... 35

2.2.5. Interprétation 36

2.2.6. Etude spectrométrique U.V. 41

CHAPITRE III : Techniques générales de polymérisation et d'analyse des polymères 42

3.1. Techniques de polymérisation 42
3.1.1. Polymérisations radicalaires 42
3.1.2. Polymérisations anioniques 43

3.2. Modifications des extrémités des chaînes polystyrènes αω disulfoniques 50
3.2.1. Préparations des acides polystyrènes αω disulfoniques 50
3.2.2. Préparation de l'ester méthylique de l'acide polystyrène αω disulfonique 54

3.3. Caractérisation des polymères 55
3.3.1. Mesures des poids moléculaires 55
3.3.2. Colorimétrie 56
3.3.3. Dosage par fluorescence aux rayons X 59
3.3.4. Dosage acidimétrique 63
3.3.5. Coulométrie 67

IIème PARTIE 70

CHAPITRE IV : Etude de l'association par viscosité et conductimétrie 71

4.1. Partie expérimentale 71
4.1.1. Mesures viscosimétriques 71
4.1.2. Mesures conductimétriques 79

4.2. Interprétation 93
4.2.1. Expression des équilibres 93
4.2.2. Concentration 94
4.2.3. Viscosité 94
4.2.4. Cyclisation 98
4.2.5. Conductivité 102

CONCLUSION GENERALE 107

INTRODUCTION

Les matières plastiques du type Ionomère (par exemple le Surlyn de la DUPONT) possèdent quelques propriétés assez remarquables, en particulier la réticulation thermoréversible. On attribue généralement cette propriété à l'association entre les groupes CO_2 Na dont ces macromolécules sont garnies.

Si on connait bien l'association des groupes - CO_2H dans différents solvants, y compris les solvants apolaires et non solvatants, il est difficile de prévoir le comportement des groupes - CO_2 Na dans ces solvants là, car les molécules qui les portent y sont généralement insolubles.

On peut pourtant,en quelque sorte, forcer la solubilité des groupes - CO_2 Na dans ces solvants en prenant soin de les lier à une macromolécule qui y est soluble et il devient dès lors possible d'étudier le comportement du groupe-CO_2 Na même dans un solvant qui en principe, ne le dissout pas.

Toutefois conscients des différences considérables qui séparent le comportement des groupes - CO_2H et - CO_2 Na, nous avons préféré, pour des raisons de simplicité, étudier le groupe - SO_3 Na au cours de ce travail.

Ces considérations nous ont, dès le départ, demandé un certain nombre de choix, en particulier, quant au nombre de groupements sulfonates et à leur position sur la chaîne, au type de polymère à utiliser et aux méthodes d'investigation propres à étudier ce genre de produit.

Choix du site et du nombre de groupements

Nous avons donné la préférence aux groupements portés à des extrémités de chaînes, nous limitant alors à une ou deux extrémités réactives. Nous avons choisi des polymères porteurs d'un groupement sulfonate à chaque extrémité de chaîne de manière à augmenter les effets qu'on pourrait observer, en nous réservant cependant la possibilité de comparaison avec des molécules dotées d'un seul sulfonate par macromolécule.

Ces choix permettaient de préparer ces produits par des méthodes connues pour donner des produits relativement peu polydispersés.

Choix du polymère

La nature de la chaîne polyoléfine porteuse des fonctions sulfonates importe peu, si elle ne comprend pas de groupements capables d'interaction avec les groupements terminaux. Nous avons opté pour le polystyrène car sa préparation anionique est aisée, très souple, et les polystyrènes sont faciles à caractériser avec précision.

Choix des techniques d'investigation

En étudiant la viscosité des solutions diluées de nos polymères, nous avons remarqué, à concentrations égales, une assez grande différence entre les viscosités mesurées sur les troncs polystyrènes et sur les polystyrènes $\alpha\omega$ disulfonates de sodium correspondants.

Nous avons attribué ce phénomène à une forte association et nous avons résolu de l'étudier par également conductimétrie, pour tenter ensuite de concilier les résultats obtenus par ces deux techniques.

La partie consacrée à la préparation et à l'analyse de nos polymères est assez importante, car, d'une part, le choix de la réaction de désactivation du polystyrène anionique "vivant" pour greffer un substituant porteur d'un groupe sulfonate ne s'est pas révélée très aisé et il importe de contrôler parfaitement le processus réactionnel pour être sûrs que les greffages ont bien eu lieu et, d'autre part, il a fallu mettre au point les méthodes adéquates pour mesurer le taux de sulfonates fixé sur nos macromolécules.

Par ailleurs, lorsque nous avons cherché à préparer des polystyrènes $\alpha\omega$ disulfoniques par désactivation de polystyrène "vivant" par de la naphtosultone, un phénomène d'augmentation de poids moléculaire très important a été découvert.

Nous nous trouvions là en présence d'une réaction nouvelle et nous avons cherché à l'élucider, quoique, de ce fait, nous déviions un peu de la ligne générale de notre travail

Nous avons ainsi pu mettre en évidence une réactivité particulière du noyau naphtalénique, activé par un substituant possédant un effet inductif -

Iere PARTIE

La première partie de notre travail est rassemblée dans les chapitres I, II et III.

Elle est consacrée à la description des méthodes de préparation de nos polystyrènes αω disulfoniques, à l'éclaircissement de la réaction de désactivation de polystyrène anionique "vivant" par la naphtosultone et enfin à l'exposé des principales méthodes d'analyse utilisées pour caractériser nos polystyrènes.

CHAPITRE I

ETUDE DE DIVERSES REACTIONS PERMETTANT LA SYNTHESE DE POLYMERES PORTEURS DE GROUPEMENTS SULFONIQUES EN BOUT DE CHAINE

Nous pouvions envisager, en abordant ce travail, tant des réactions de polymérisations radicalaires que des anioniques.

PALIT et ses collaborateurs (1) ont décrit une méthode permettant d'obtenir des groupements sulfonate de sodium, en initiant une polymérisation radicalaire par du bisulfite de sodium.

REMPP et ses collaborateurs (2) ont étudié la manière de greffer une molécule au bout d'un polymère anionique "vivant" préparé selon la technique de SZWARC (3). Il importe que le désactivateur porte un groupement fortement électrophile, capable de se combiner à l'extrémité nucléophile de la macromolécule. Ce dérivé peut comprendre, par ailleurs, un deuxième substituant neutre ou moins électrophile que le premier et qui pourra servir à d'autres fins par la suite.

Dans notre cas, il importait que la terminaison de la chaîne fût sulfonique. Pour y accéder, nous avons mis en oeuvre les réactions décrites dans ce chapitre.

Nota

Nous allons donner, lors de chaque description de synthèse, les résultats de dosages effectués sur nos polymères. Dans le souci de conserver son homogénéité au texte, nous décrirons, dans une partie complémentaire, toutes les méthodes de titration mises en oeuvre.

Nous n'expliquerons ici que celles particulières à un seul type de produit et susceptibles d'éclairer certains processus réactionnels.

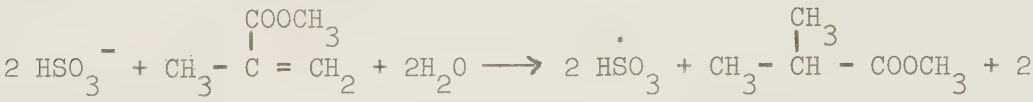
Pour la même raison, nous traiterons dans un chapitre particulier les méthodes de polymérisation communes à l'ensemble des produits décrits dans ce qui suit.

1.1. POLYMERISATIONS RADICALAIRES

Nous initions une polymérisation de méthacrylate de méthyle par du métabisulfite de sodium.

Nous en décrirons la réalisation pratique dans le chapitre III paragraphe 3.1.1.

Nous utilisons la réaction d'oxydo-réduction suivante décrite par PALIT et ses collaborateurs (1)



Le radical $\dot{HSO}_3$ initiera la polymérisation :

En fait, nous avons très rapidement abandonné cette méthode car les produits obtenus étaient très polydispersés d'où,difficultés de dosage du nombre de groupements terminaux. Par ailleurs, le rendement de la réaction est médiocre.

1.1.2. Rendement

Sur trois essais à 35° C le rendement en poids a varié de 16 % pour une durée de 4 heures, à 40 % pour une durée de 20 heures.

1.1.3. Polydispersité et reproductibilité

Dans le premier cas, sans purification préalable, hormis un rinçage à l'eau, nous obtenons les valeurs $\overline{M_w}$ suivantes pour nos produits :

$\overline{M_{w1}}$ = 116 000 $\qquad$ $\overline{M_{w3}}$ = 257 000

$\overline{M_{w2}}$ = 76 800 $\qquad$ $\overline{M_{w4}}$ = 404 000

Mais quand nous avons purifié le deuxième produit par extraction au méthanol froid pour y doser les groupements sulfoniques, nous avons obtenu :

$$\overline{M_{w2}} = 164\ 000$$

d'où polydispersité très grande.

1.1.4. Mesure des poids moléculaires

Nous avons utilisé la viscosimétrie pour déterminer la masse moléculaire moyenne de ces polymères.

Nous avons appliqué une formule publiée par CHINAI (6), qui s'applique à des polyméthacrylates de méthyle préparés par voie radicalaire. Nous en verrons le détail dans le chapitre III, paragraphe 3.3.1.

1.1.5. Dosage des groupements terminaux

Nous avons repris la méthode colorimétrique décrite par MUKERJEE (4) puis par PALIT et ses collaborateurs (5) pour doser les groupements sulfoniques portés en bout de chaîne. Elle consiste à fixer du bleu de méthylène sur des terminaisons sulfonate. Nous verrons le détail de la méthode dans le paragraphe 3.3.2. du chapitre III.

Moyenne des résultats obtenus pour nos produits :

Produit 1 : 2,1 SO_3^- / macromolécule
" 2 : 1,5 " "
" 3 : 2,0 " "
" 4 : 2,7 " "

D'où : - très mauvaise reproductibilité
- très grande polydispersité puisque nous ne devrions trouver qu'un groupement SO_3^- par macromolécule.

Nous avons en conséquence abandonné ce procédé.

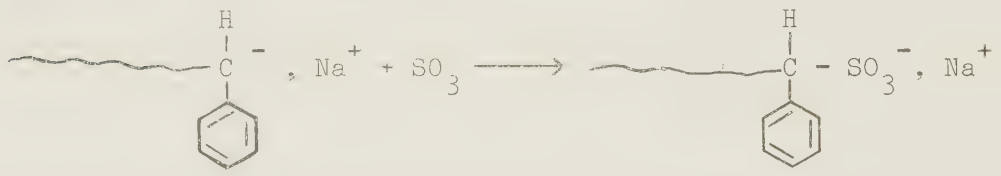
.2. POLYMERISATIONS ANIONIQUES

1.2.1. Désactivation à l'aide de SO_3 γ

.2. 1. Réaction escomptée

On trouve dans la littérature de nombreux exemples de sulfonation sur la chaîne polystyrène. En particulier, SIGNER, DEMAGISTRI et MULLER (7) ont utilisé un complexe anhydride sulfurique - dioxanne, en suspension dans du 1-2 dichloréthylène, pour sulfoner du polystyrène en position para sur les noyaux phényle. D'où l'idée d'employer la même suspension pour désactiver le polymère "vivant".

Nous aurions :



Il importerait donc, dans ce cas, de ne pas additionner d'excès du complexe pour éviter les greffages latéraux. Nous ne rajouterons, du moins lors de nos premières expériences, que la quantité steochiométrique de désactivateur.

1.2.12. Conditions opératoires

Nous utilisons le tétramère de l' α méthyl-styrène disodé comme initiateur. La polymérisation et la désactivation se font à -78° C. Lors de la première opération, nous n'avons employé que la valeur théorique d'anhydride sulfurique; par la suite, nous l'avons engagé en grand excès. La désactivation est immédiate, voire brutale, car elle est suivie d'un charbonnement intense.

1.2.13. Réactifs

Nous disposons d'anhydride sulfurique γ livré par la maison FLUKA en qualité "purum". Nous le manipulons toujours en atmosphère d'azote.

Le dioxanne et l'hexachloréthane (que nous avons préféré au dichloro 1-2 éthylène) ont été au préalable séchés, distillés, resséchés sur hydrure de calcium puis distillés sous vide dans une ampoule à joint fragile de manière à préparer le complexe peu de temps avant son utilisation.

2.4 Dosage des groupements terminaux

- Par colorimétrie

Nous avons pratiqué la méthode de PALIT déjà évoquée lors des polymérisations radicalaires.

- Par turbidimétrie

Le service d'analyses du C.E.R.C.H.A.R. a réalisé un dosage turbidimétrique sur un de nos polymères à teneur en soufre particulièrement faible.

- Mesure des poids moléculaires

Avant de désactiver un polystyrène vivant par un dérivé réactif, nous en avons prélevé une partie pour la "tuer" avec du méthanol. Nous obtenons ainsi le polymère de référence que nous appellerons "tronc" ou "prélèvement".

Nous avons procédé de cette façon pour connaître le poids moléculaire exact de notre produit lors des mesures de viscosimétrie ; en effet, nous avons constaté une augmentation relativement importante de la viscosité intrinsèque du polystyrène porteur de groupes réactifs en bouts de chaînes par rapport à celle du tronc. Nous nous sommes efforcés d'éclaircir ce phénomène dans une autre partie de cet exposé.

Pour nos mesures de viscosité, nous avons utilisé la formule de MUKHERJEA et REMPP (8) dont nous donnerons le détail dans le chapitre III, analyse des polymères, paragraphe 3.3.1.

Les résultats de ces expériences sont groupés dans le tableau suivant :

TABLEAU I

Polymère	M_n viscosimétrique du tronc	Nb de SO_3^- /mol Colorimétrie	Nb de S / mol Turbidimétrie
Ia	25 800	$5 \cdot 10^{-3}$	
IIa	9 000	$4,5 \cdot 10^{-3}$	0,022 %
V	9 500	9^{-2}	0,6 S/mol
VI	12 200	0,4	

Les rendements sont décevants. A aucun moment, nous n'approchons de la valeur de deux groupements sulfoniques par macromolécule comme nous l'espérions. Nous constatons également la mauvaise concordance entre les mesures conductimétriques et turbidimétriques pour le polymère IIa. Cependant, dans le premier cas, nous ne dosons que le soufre fixé sous forme de sulfonate ; dans le second, le soufre total, qui peut être dû en partie aux impuretés restant incluses dans la substance.

De plus, nous ignorons si la fixation a eu lieu en bout de chaîne ou latéralement, comme cela se produit dans le cas cité par SIGNER, DEMAGISTRI et MULLER (7).

Pour tenter d'expliquer ces mauvais résultats, nous avons procédé à une série d'expériences où nous faisons réagir l'anhydride sulfurique dans les mêmes conditions sur du n butyl-lithium et sur du polystyrène "vivant".

Dans le cas du n butyl-lithium, nous avons remarqué une faible formation de sulfite.

1.2.15 Caractérisation du sulfite dans la réaction du n butyl-lithium sur l'anhydride sulfurique

1.2.151 Conditions opératoires

Nous opérons de la même façon que lors d'une réaction de SZWARC, sauf qu'il n'y a pas de phase polymérisation.

1.2.151. Dosage du n butyl-lithium

Pour connaître la quantité exacte de n butyl-lithium engagée, nous le titrons par la méthode préconisée par GILMAN et HAULEIN (9) qui consiste à évaluer, d'une part, tout le lithium présent dans la solution et, d'autre part, à déterminer le lithium qui n'est pas fixé sur l'organo-métallique. La différence nous indique la proportion de réactif effectivement utilisable.

1.2.153. Dosage du sulfite

Nous nous sommes inspirés des méthodes recommandées par CHARLOT (10) et TREADWELL (11).

100 cm^3, du mélange réactionnel obtenu après la "désactivation" du n butyl-lithium par le complexe anhydride sulfurique - dioxanne, sont introduits dans un ballon contenant de l'acide chlorhydrique 10 N.
Un courant d'azote entraîne les gaz vers deux absorbeurs contenant un excès d'eau oxygénée légèrement acide et du chlorure de baryum.

Par léger chauffage du contenu du réacteur, nous déplaçons le sulfite en SO_2 , qui passe dans le premier barbotteur où il est oxydé en sulfate et précipite sous forme de sulfate de baryum que nous dosons par gravimétrie. Le second absorbeur sert uniquement de témoin.

Pour vérifier la validité de la méthode, nous avons procédé aux essais à blanc suivants :

- Nous introduisons un poids connu de métabisulfite de sodium dans un mélange comparable à celui obtenu lors de la réaction et nous effectuons la manipulation de la manière décrite plus haut. Nous obtenons un précipité de sulfate de baryum dont la masse n'est jamais inférieure de plus de 2 % à la quantité steochiométrique.
Nous n'avons à aucun moment observé d'erreur par excès.

- Une tentative avec le mélange réactionnel ne contenant pas d'anhydride sulfurique : pas de précipité de sulfate de baryum.

- Nous avons procédé à un contrôle avec la mixture ne comportant pas de n butyl-lithium : là non plus, pas de précipité de sulfate de baryum.

Les résultats de ces dosages sont indiqués dans le tableau II.

TABLEAU II

Essais	Quantité de n butyl-lithium	Quantité moyenne HSO_3^- récupérée	Rendement en % de HSO_3^-
1	0,13 mole	$9,6.10^{-3}$ mole	7,4 %
2	$8,7.10^{-2}$ mole	7.10^{-3} mole	8 %

Ce résultat permet d'imaginer une réaction secondaire où il y aurait réduction de l'anhydride sulfurique. Cette réduction s'accompagnant d'une oxydation du n butyl-lithium :

$$n\ C_4H_9\text{-}Li + SO_3 \longrightarrow CH_3 - CH_2 - CH = CH_2 + LiHSO_3$$

Le butène est difficile à mettre en évidence car il est trop volatil.

1.2.16. Observations dans le cas du polystyrène

Nous n'avons pas remarqué le même phénomène en effectuant ce type d'essai sur les solutions issues de trois polymérisations de styrène, désactivées par le complexe anhydride sulfurique - dioxanne. Notons cependant que dans ce cas, nous sommes en présence d'environ dix fois moins de réactif et les quantités de sulfate de baryum deviennent négligeables. Nous pourrions, malgré cela, envisager une terminaison semblable à la précédente puisqu'il y a désactivation mais non greffage de groupements sulfoniques ni latéralement ni en fin de chaîne.

1.2.2. Désactivation à l'aide de soufre pur

1.2.21. Réaction escomptée

Dans une de ses publications, BRAUN (12) décrit une façon de faire des polythiols en substituant par du soufre, le lithium fixé en para sur les noyaux phénylesd'une chaîne polystyrène.
Ceci nous a donné l'idée de pratiquer la même technique sur un polystyrène anionique "vivant". Dans notre cas, seule l'extrémité de la chaîne serait substituée par le soufre et nous aurions la réaction :

Le produit final serait toujours "vivant" et se transformerait en thiol lors de la désactivation par le méthanol. Par oxydation, nous passerions du groupement thiol au sulfonate.

1.2 22. Conditions opératoires

Nous avons procédé à deux types d'essais :

- Dans le premier cas, nous avons initié par du n butyl-lithium et "tué" par une suspension de fleur de soufre dans du toluène. Nous n'avons utilisé qu'un faible excès de réactif dans cette opération. La désactivation est très lente et semble catalysée par la lumière.
En effet, l'introduction du soufre a eu lieu la nuit tombée et la solution ne s'est décolorée, petit à petit, que le lendemain matin à la lumière solaire. Le mélange reste jaune.

- Pour le second essai, nous avons initié par du tétramère de l' α méthyl-styrène disodé puis utilisé un grand excédent d'une solution de soufre β dans du toluène. La désactivation a eu lieu assez rapidement, au fur et à mesure du réchauffement du ballon. Le milieu réactionnel final est jaune.

1.2.23. Préparation du réactif

La fleur de soufre est extraite pendant 24 heures par de l'acétone , puis séchée à poids constant à 80° C dans une étuve à vide. L'opération est terminée sur la rampe à vide. Le produit, contenu dans une ampoule à joint fragile, est débarrassé de l'oxygène qu'il renferme par trois purges

successives à l'azote puis maintenu pendant toute une nuit sous un vide dynamique par une pompe à palettes. Ensuite nous additionnons du toluène par distillation suivant le principe de la paroi froide.

Le solvant a été purifié au préalable suivant la même méthode que celle que nous décrirons en détails pour le tétrahydrofuranne (T.H.F.) dans le paragraphe 3.1.212. du chapitre III.

1.2.24. Solution de soufre dans le toluène

Le soufre en fleur est de la variété μ . Il n'est pas soluble dans les solvants courants. Par contre, le soufre α orthorhombique et le soufre β monoclinique le sont dans le toluène, le second d'ailleurs plus que le premier (13), (14). Notons que le soufre α est la variété stable.

Nous utilisons les propriétés du soufre suivantes (17) :

$$S\ \mu \xrightarrow{95^\circ} S\ \beta \quad \text{(réaction exothermique)}$$

$$S\ \alpha \underset{}{\overset{95^\circ 5}{\rightleftharpoons}} S\ \beta \quad \text{(sous pression atmosphérique)}$$

Nous opérons de la manière décrite ci-dessous :

Nous liquéfions de la fleur de soufre ; nous laissons refroidir à 96° C et nous trempons le tube contenant la variété β dans de l'azote liquide. Nous conservons ainsi une certaine stabilité à la variété β (14).

Après ce traitement, nous introduisons le soufre dans le ballon B (figure 3) qui porte un réfrigérant ainsi qu'une ampoule à joint fragile contenant du toluène pur.

L'opération de trempage implique une certaine adsorption d'humidité sur le soufre. Nous purgeons le réacteur B à trois reprises par de l'azote, puis nous le maintenons sous vide dynamique poussé (10^{-3} mm de mercure) pendant une nuit dans le but d'évaporer toute l'eau fixée sur le soufre. Nous introduisons alors le toluène, nous chauffons légèrement ; tout le métalloïde passe en solution.

1.2.25. Dosage du soufre

Nous dosons le soufre greffé sur le polystyrène par fluorescence aux rayons X après nous être assurés que les taux mesurés ne variaient plus entre deux cycles : dissolution - reprécipitation.

Résultats des synthèses :

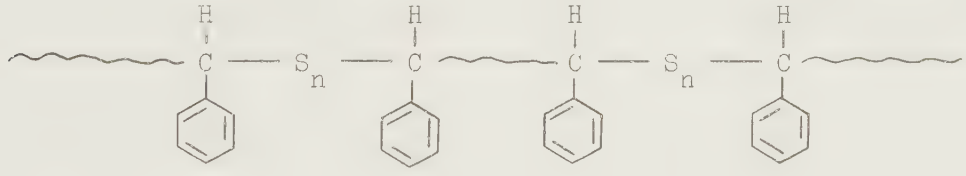
TABLEAU III

polymères	désactivant	masse molaire prélèvement	masse molaire polym. soufré	taux soufre fluorescence RX
XI initié au n Bu - Li	suspension S μ	12 000	17 800	0,26 % 0,98 S/mole / 12 000
XII initié au tétramère	solution S β	17 000	178 000	0,7 % 3,7 S/mole / 17 000

Nous constatons pour le polymère XI un taux de greffage de soufre normal. Par contre, pour le XII, nous observons deux phénomènes :

- une très forte augmentation du poids moléculaire
- une haute teneur en soufre.

Il y a donc là une réaction nouvelle et nous pouvons suggérer la formation de pontages constitués par des chaînons polysulfure entre les diverses macromolécules :



Remarquons que cette réaction a aussi pu se produire pour le polystyrène XI puisque celui-ci passe d'un poids moléculaire de 12 000 pour le prélèvement à 17 800 pour le polymère soufré et que d'autre part il ne comporte qu'une seule extrémité réactive par macromolécule.

1.2.26 Oxydation

La littérature nous offre tout un choix de méthodes pour l'oxydation des thiols ou des disulfures en sulfonates.

WALLACE et SCHRIESHEIM (15), ont exposé une manière d'oxyder des thiols et des disulfides de haut poids moléculaire en sulfonates par oxydation anionique à l'oxygène moléculaire. Mais nous avons craint, dans ce cas, une attaque du polymère.

YOUNG (16), par contre, propose un processus avec du brome en présence d'eau qui semblerait convenir à nos produits car il n'entraîne aucune dégradation ni aucun greffage sur la chaîne polystyrène.

Nous aurions les deux réactions suivantes :

$$RSH + 3\ Br_2 + 3\ H_2O \longrightarrow RSO_3H + 6\ HBr$$

$$RSSR + 5\ Br_2 + 6\ H_2O \longrightarrow 2\ RSO_3H + 10\ HBr$$

La réaction est complète au bout de 24 heures.

1.2.261. Mise en oeuvre

Nous dissolvons 10 g de polymère dans environ 500 cm^3 de T.H.F. Nous y rajoutons 5 cm^3 de brome et 10 cm^3 d'eau. Nous agitons à reflux pendant 24 heures. Le produit est alors reprécipité puis purifié.

1.2.262. Dosage des polymères

Après ce traitement, nous déterminons :

- la masse moléculaire par viscosité
- le taux de soufre par fluorescence aux rayons X
- la proportion de sulfure transformée en sulfonate suivant la méthode colorimétrique de PALIT.

Ces résultats sont réunis dans le :

TABLEAU IV

polymère	P.M.tronc	P.M.poly soufré	P.M.après oxydation	taux S avant oxydation	taux S après oxydation	taux SO_3^- colorimétrie
XI	12 000	17 800	13 800	0,26 % 0,98 S/mle	0,23 % 0,72 S/mle	0,1 S/mole
XII	17 000	178 000	17 000	0,7 % 3,7 S/mole	0,19 % 1 S/mole	0,02 S/mole

Nous constatons que l'oxydation a considérablement diminué la teneur en soufre mais que la proportion en sulfonate, trouvée par la méthode de PALIT, est très faible. Le brome en présence d'eau arrache donc le soufre de la macromolécule plutôt qu'il ne l'oxyde en sulfonate.

Nous avons tenté de reprendre cette étude sur le polymère XII par de l'eau oxygénée, dans ce cas le poids moléculaire tombe de 178 000 à 152 000. La réaction est trop douce.

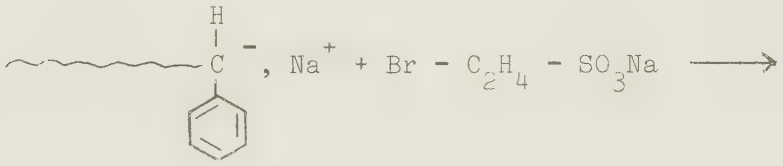
Nous n'avons pas plus approfondi cette méthode qui, malgré les résultats intéressants qu'elle a amené, ne convient pas pour la synthèse de polystyrène αωdisulfonique

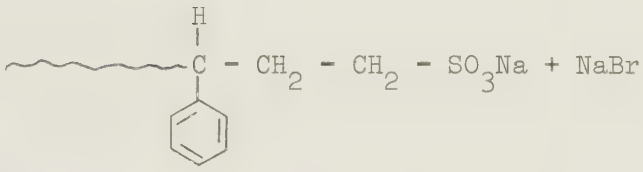
1.2.3. Méthode par l'éthane-bromo-1-sulfonate de sodium-2

1.2.31. Réaction étudiée

Pour le principe de cette méthode, nous nous sommes inspirés d'un procédé décrit par KOENIG et BANDERET (17) par lequel ces auteurs désactivaient du polystyrène "vivant" par du chlorure de para-nitro-benzyle.

Nous pouvons nous attendre dans notre cas à une labilité assez grande du brome en milieu relativement polaire (cas du T.H.F.). Nous formerions un intermédiaire ionique pour aboutir à un polymère sulfoné d'une part et du bromure de sodium d'autre part :





1.2.32 Conditions opératoires

Nous avons tenté deux types de méthodes :

- Une méthode en solution homogène
- Une méthode en phase hétérogène

Le dérivé utilisé n'est malheureusement soluble que dans des solvants polaires du type eau, alcools, incompatibles avec des polymérisations anioniques ; il est totalement insoluble dans le toluène, le benzène, le dioxanne ou le T.H.F. dans lesquels nous opérons habituellement. Il se dissout cependant dans le diméthyl-formamide (D.M.F.) qui est polaire sans comporter d'hydrogène labile. Ce produit a malheureusement le désavantage d'être avide d'eau et d'être difficile à sécher car il réagit avec les substances les plus efficaces ordinairement employées à cet effet (sodium, hydrure de calcium) et son point d'ébullition est élevé (153° C sous 760 mm de mercure).

Sa purification s'avère donc délicate, aussi sur quatre polymérisations tentées, une seule a donné satisfaction. Dans deux autres, les chaînes "vivantes" étaient désactivées au moment de l'introduction du désactivateur ; la dernière ne nous a guère mieux réussi.

Aussi avons nous essayé une réaction en milieu hétérogène, à savoir, mettre l'éthane-bromo-1-sulfonate de sodium-2 pulvérulent en suspension dans du T.H.F. (solvant de polymérisation de pureté contrôlable).

Nous avons constaté que la désactivation s'opérait au fur et à mesure du réchauffement du mélange "vivant" et donc de l'accroissement du produit de solubilité de l'éthane-bromo-1-sulfonate de sodium-2.

1.2.33. Préparation des réactifs

- Ethane-bromo-1-sulfonate de sodium-2

Nous avons disposé d'une préparation de FLUKA d'abord en qualité "purum" puis en qualité "practicum". Pour la débarrasser de ses impuretés, nous la recristallisons à deux reprises dans l'eau en présence de charbon actif, puis nous la séchons à poids constant après l'avoir encore extraite au T.H.F.

Dans le cas de la désactivation hétérogène, nous introduisons le dérivé, avant la polymérisation dans le réacteur B (figure 3) où il est purgé à l'azote puis maintenu durant 24 heures sous le vide dynamique de la pompe à palettes. Il est ensuite mis en suspension dans du T.H.F. purifié, distillé à partir du ballon C.

Dans le cas de la désactivation homogène, nous disposons le dérivé, séché, dans une ampoule à joint fragile, adaptée à une rampe à vide. Nous le purgeons à l'azote puis nous le soumettons pendant 24 heures au vide de la pompe à palettes. Nous distillons le D.M.F. avant de sceller le récipient.

- D.M.F.

Nous disposons du produit de qualité "purum" de FLUKA. Il s'agit cependant de le sécher totalement. Nous le conservons longtemps sur du sulfate de magnésium anhydre. Nous le distillons sous vide partiel à partir de ce mélange puis nous le conservons trois semaines sur du tamis moléculaire 5 Å avant de le dégazer sur la rampe à vide.

Malgré ces précautions il est resté de l'eau dans le solvant.

1.2.34. Analyse des polymères

- Colorimétrie selon PALIT : nous avons encore dosé certains polymères par ce procédé, mais nous l'avons peu à peu abandonné pour les suivants qui étaient plus précis :

- Fluorescence aux rayons X
- Dosage acidimétrique :

A l'aide des polymères issus de ces essais, nous avons mis au point, d'une part, la méthode de passage du sel de sodium à l'acide sulfonique correspondant et d'autre part une méthode pour déterminer le taux de protons échangés. Nous décrirons ces manipulations plus loin, au chapitre III dans les paragraphes : 3.2.12 , 3.3.4.

Les résultats de ces synthèses sont réunis dans le :

TABLEAU V

Polymère	PM tronc	Colorimétrie	Fluorescence Rayons X	Acidimétrie	Présentation du $Br-C_2H_4-SO_3Na$
III	628 000	0,1 SO_3^-/mol			en solution dans le D.M.F.
IV	10 000	0,7 SO_3^-/mol			en solution dans D.M.F.
X	15 800	1 SO_3^-/mole	0,36 % 1,8 S/mole		suspension dans T.H.F.
XIV	14 000		0,44 % 1,92 S/mole	1,85H^+/mole	"
XVI	16 700		0,38 % 1,98 S/mole	1,9 H^+/mole	"
XIX	1 580 000				"
XXIV	18 600		0,32 % 1,85 S/mole		"
XXIX	250 000				"
XXX	178 000				"

Nota

- Tous les polymères ont été initiés par du tétramère d' α méthyl-styrène, sauf le XXX qui l'a été par du n butyl-lithium.

- Pour l'acidimétrie, nous n'avons mentionné que les résultats obtenus à partir de la mise au point définitive de la méthode.

- Les méthodes de dosage élaborées pour déterminer les fonctions portées par les polystyrènes ne sont plus assez précises pour les hauts poids moléculaires. Cependant, l'expérience acquise durant les synthèses avec les produits de faible DP nous permet d'affirmer que les greffages ont eu lieu. D'autre part, lors des mesures de masses molaires par viscosité, nous remarquons de grandes différences entre les valeurs obtenues pour le prélèvement et pour le polymère substitué en bout de chaîne, indice d'un changement important dans la structure.

En conclusion nous pouvons admettre que le rendement de cette réaction est pratiquement de 100 % et qu'elle satisfait entièrement au but que nous nous étions assigné.

1.2.4. Réaction avec les sultones : - Propane sultone
- Naphtosultone
et les dérivés naphtaléniques

Nous reprendrons la description de cette méthode dans un chapitre particulier, car, lors de la désactivation par la naphtosultone, nous avons remarqué une spectaculaire augmentation du poids moléculaire du polystyrène par rapport à son prélèvement.

Dans l'espoir d'éclaircir le mécanisme de cette réaction, nous avons "tué" un certain nombre de polymères "vivants" par des dérivés plus ou moins proches de la naphtosultone, en particulier la propane sultone et le sel de sodium de l'acide α naphtalène-sulfonique. Ces produits nous ont donné des chaînes macromoléculaires terminées par des sulfonates.

Nous nous bornerons à donner ici les résultats de ces polymérisations en réservant de plus amples explications au chapitre II, "naphtosultone".

Les trois substances décrites ci-dessous ont été initiées par du tétramère de l' α méthyl-styrène disodé. Les XIII et XXII ont été désactivées par de la propane sultone. Le XXVI l'a été par le sel de sodium de l'acide α naphtalène-sulfonique.

TABLEAU VI

polymère	PM. prélèvement	taux de soufre fluorescence RX	acidimétrie
XIII	24 000	0,38%-1,7 S/mole	
XXII	18 600	0,32%-1,9 S/mole	1,87 H^+/mole
XXVI	12 800	0,38%-1,7 S/mole	1,82 H^+/mole

CHAPITRE II

REACTION DES DERIVES NAPHTALENIQUES SUR DES POLYSTYRENES ANIONIQUES VIVANTS

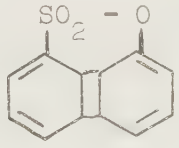
Cette étude a été entamée dans le but d'éclaircir une réaction parasite que nous avons observée en cherchant à désactiver un polystyrène "vivant" par de la naphtosultone.

Pour préciser ce phénomène, nous avons désactivé un certain nombre de nos polymères par des dérivés de formule plus ou moins proche de celle de la naphtosultone.

2.1. DESCRIPTION D'UNE DESACTIVATION PAR LA NAPHTOSULTONE

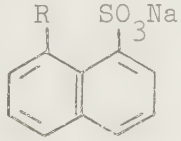
2.1.1. Réaction théorique attendue

La naphtosultone de formule :

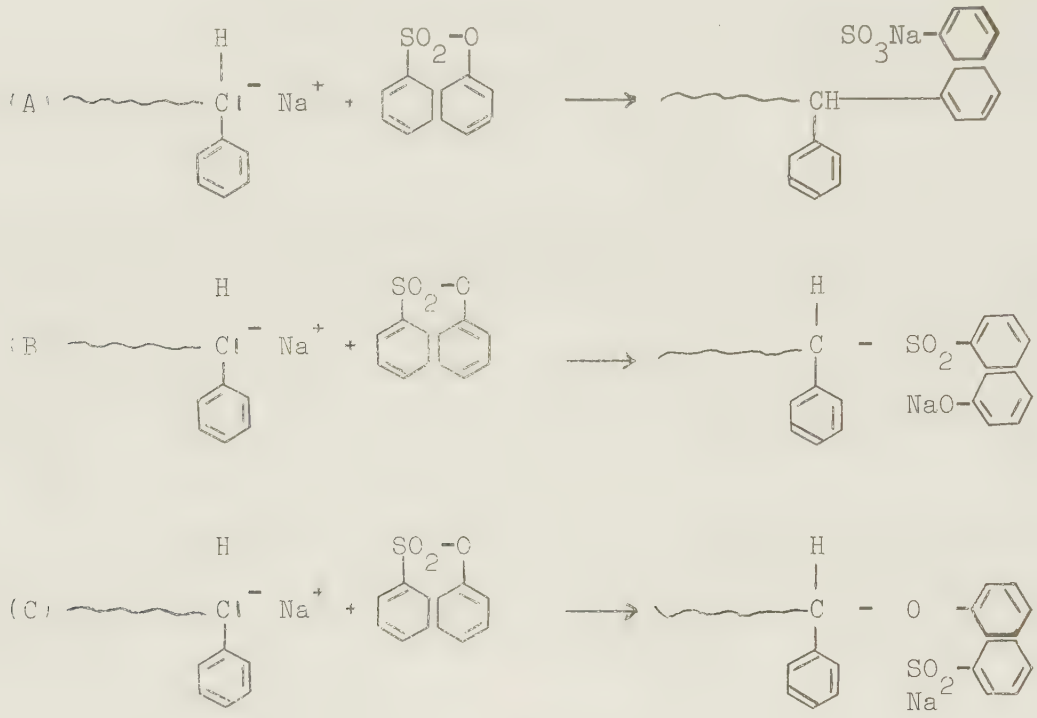


a été décrite entre autres par SCHULTZ (18) puis par ERDMANN (19). C'est un produit assez stable par rapport aux alcalis, néanmoins hydrolysable par la soude dans certaines conditions. Il possède l'avantage de former alors du 1-naphtol-8-sulfonate de sodium.

Si nous remplaçons la soude par un organo métallique du type R-Na, nous obtenons un naphtalène 1-sulfo-8-substitué :



Nous avons cependant tenu compte, dans les raisonnements qui vont suivre, d'une éventuelle ouverture entre le soufre et l'oxygène, ce qui nous a fait envisager les trois possibilités ci-dessous :



En fait, il ne se passe pas uniquement une de ces trois réactions, car nous observons, pour des polystyrènes avec deux terminaisons réactives, une augmentation de DP correspondant à plusieurs chaînons du polymère initial.

Il n'y a donc pas de désactivation proprement dite.

2.1.2. Conditions opératoires

La polymérisation est toujours initiée par du tétramère de l' α méthyl-styrène disodé. Nous rajoutons un grand excès de naphtosultone en solution dans du toluène ou dans du T.H.F., sauf lors du premier essai où nous n'avons employé que la quantité steochiométrique. La réaction a lieu relativement vite. Nous notons toute une gamme de teintes entre l'instant où nous introduisons les premières gouttes de naphtosultone dans le polystyrène "vivant"(rouge) et la fin de la désactivation. Les couleurs observées passent du rouge au brun, au vert sombre, à l'orange, enfin au jaune. Le polymère reste toujours légèrement jaunâtre.

Nous remarquons également un intense effet de WEISSENBERG.

2.1.3. Préparation des réactifs

2.1.31. Naphtosultone

Nous disposons d'un produit industriel à 99 % préparé par FRANCOLOR. Nous le purifions par recristallisations successives dans le benzène. Il se présente sous la forme de paillettes jaunes.

Pour vérifier que nous nous trouvons bien en présence de naphtosultone, nous en préparons quelques grammes suivant la synthèse décrite par FIERZ et WEISSENBACH (20). Les deux produits sont similaires.

Quant à la purification et au conditionnement ultérieur du dérivé, nous procédons comme nous l'avons déjà décrit pour les désactivants utilisés pour préparer les acides polystyrène αω disulfoniques.

2.1.4. Analyse des polymères

2.1.41. Colorimétrie selon PALIT

Seuls les deux premiers polymères ont été analysés de cette façon.

2.1.42. Gravimétrie

Le laboratoire de contrôle du C.E.R.C.H.A.R. a fait une détermination de soufre par gravimétrie sur le polymère IIb.

2.1.43. Dosage de soufre par fluorescence aux rayons X

Nous en avons effectué sur les trois derniers polystyrènes.

2.1.44. Dosage acidimétrique

Nous avons acidifié le produit XX pour transformer les éventuels groupements sulfonates de sodium en acides correspondants.

Nous avons dosé un taux d'ions H^+ hors de proportion avec le soufre fixé sur la substance.

Nous reviendrons sur ce dosage au paragraphe 2.2.42.

Résultats des synthèses :

TABLEAU VII

Polymère	P.M.tronc	P.M.polym.	colori-métrie	gravi-métrie	fluor.RX	taux d'augmentation P.M.
Ia	25 300	27 000	2.10^{-2} S/m			
XIb	23 000	123 000	3.10^{-2} S/m	0,11 % 0,8 S/m/ 23 000 4,2 S/m/ 123 000	0, % id	env. 5 (5,35)
XX	17 400	70 800			0,15 % 0,82 S/m/ 17 400 3,4 S/m/ 70 800	env. 4 (4,07)
XXVIII	250 000	1 120 000	Trop dilué pour la précision des dosages			4 à 5 (4,5)

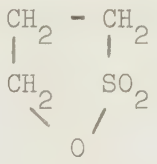
Nous constatons un taux d'accroissement de 4 à 5. La quantité de soufre dosée correspond environ avec le nombre de charnières présentes : environ 4 soufres si l'accroissement est de 5 chaînons ; 3, s'il n'est que de 4.

2.2. ETUDE DU PHENOMENE D'AUGMENTATION DU POIDS MOLECULAIRE

Nous sommes donc en présence d'une réaction nouvelle qu'il s'agit d'expliquer. Pour cela, nous avons tenté de résoudre le problème de quatre manières différentes :

- Etudier la réaction entre le n butyl-lithium et la naphtosultone dans le but de synthétiser une petite molécule du même type que la macromolécule mais plus facile à analyser et à manipuler.

- Déterminer le comportement du pontage sultone seul en désactivant un polystyrène "vivant" par la 1-3 propane sultone :



- Préciser l'influence du noyau naphtalénique en essayant de désactiver nos polymères anioniques par divers dérivés du naphtalène :

  - le naphtalène seul
  - l' α naphtolate de lithium
  - le sel de sodium de l'acide α naphtalène-sulfonique

- Analyser par des méthodes adéquates, les groupements fixés sur la chaîne macromoléculaire lors de la réaction de désactivation par la naphtosultone. Ceux-ci peuvent être de deux types : soit terminaux, soit latéraux et obtenus par l'intermédiaire de la charnière naphtosultone.

Nous décrirons successivement les résultats de ces quatre études.

2.2.1. Réaction du n butyl-lithium sur la naphtosultone

Nous opérons comme pour une polymérisation de SZWARC classique sauf que nous ne rajoutons pas de monomère. Les produits issus de la manipulation sont concentrés après évaporation du T.H.F. en une pâte visqueuse brun foncé. Nous avons essayé de la fractionner par diverses méthodes, sans grand succès. D'autre part, sur trois réactions de ce type, nous n'avons obtenu, qu'une seule fois, un composé gris blanc par précipitation dans la ligroïne légère.

Ce produit, comme la naphtosultone, est soluble dans l'acide sulfurique concentré et insoluble dans l'eau. Il fond au-dessus de 360°. Ce peut donc être un sel.

Nous n'avons plus retrouvé cette substance lors des deux autres essais tentés pour en synthétiser davantage.

Cela nous a fait abandonner ce processus.

2.2.2. Réaction avec la propane-sultone

Nous utilisons de la 1-3-propane-sultone. Ce produit nous permet de faire abstraction du noyau naphtalénique. Nous pourrons ainsi vérifier s'il y a effectivement rupture du pontage sultone et, si oui, comment s'opère le greffage.

2.2.21. Description de la manipulation

Nous avons fait deux réactions de ce type. L'initiateur était constitué par du tétramère de l' α méthylstyrène pour obtenir deux extrémités "vivantes" de manière à vérifier une éventuelle augmentation du poids moléculaire.

Nous avons rajouté au polystyrène anionique, la propane-sultone en solution dans du T.H.F.. La désactivation a lieu assez rapidement. La solution finale est incolore et le polymère blanc.

Préparation du réactif

Le dérivé livré par la maison DR THEODOR SCHUCHARDT est de la 1-3-propane-sultone à 99,5 %. Nous le recristallisons à deux reprises dans du T.H.F. puis nous le conditionnons de la même manière que tous nos autres désactivants utilisés en solution.

2.2.22 Analyse des polymères

2.2.221. Mesure de viscosité : pour vérifier l'évolution de la masse moléculaire entre le polystyrène final et le prélèvement. Notons à ce propos une différence assez nette, entre les deux mesures, due à une association des polymères terminés par des groupements réactifs.

Nous étudierons au chapitre IV cette association entre les molécules d'acides polystyrène αω disulfoniques. Ce phénomène suffit à expliquer l'augmentation apparente du D.P.

Nous obtenons les mesures suivantes :

TABLEAU VIII

Polymère	P.M. tronc	P.M. polymère final	Taux d'augmentation du P.M.
XIII	14 000	18 600	1,33
XXII	18 600	27 800	1,5

Il n'y a donc pas d'augmentation spectaculaire du poids moléculaire. Celle que nous observons est due à l'association des groupements sulfonates portés en bout de chaîne. (Nous démontrons dans les paragraphes suivants que ce sont bien des sulfonates qui se fixent lors de la désactivation).

2.2.222. Dosage du soufre par fluorescence aux rayons X : pour évaluer le taux de greffage de propane-sultone sur les macromolécules (voir tableau VI page 24). Nous mesurons 1,7 atomes de soufre par molécule pour le polymère XIII et 1,9 pour le XXII.

2.2.223. Dosage coulométrique à l'iode : par cette méthode, nous cherchons à oxyder les éventuels acides sulfiniques en acides sulfoniques, ainsi qu'à les titrer. Ce procédé ayant également été mis en oeuvre pour la naphtosultone, nous le décrirons en détails dans le chapitre III, paragraphe 3.3.5.

Nous ne décelons aucune réaction d'oxydo-réduction dans le milieu où le polymère est dissous. Il n'y a donc pas d'acide sulfinique. En guise de témoin, nous avons parfaitement pu déterminer le taux de sulfinate sur du benzène sulfinate d'argent.

2.2.224. Acidimétrie : Nous échangeons le sel de sodium de l'éventuel acide sulfonique par des ions hydrogène puis nous dosons l'acidité formée. Cet essai a été réalisé sur le polymère XXII.
Nous obtenons, pour ce produit : 1,87 ions H^+ par molécule (résultat reporté au tableau VI)

2.2.23. Détermination du type de réaction en cause

D'après les résultats de ces diverses opérations, nous pouvons conclure que :

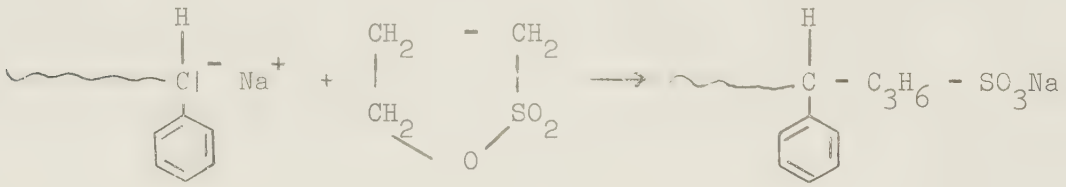
- puisqu'il y a eu désactivation du polystyrène anionique "vivant", le pontage sultone a été ouvert.

- le taux de soufre fixé par macromolécule lors des deux expériences est assez proche de deux.

- d'après l'acidimétrie, il se trouve deux fonctions acides greffées. Ceci exclut la formation d'un alcoolate.

- le polymère obtenu, ne réduisant pas l'iode lors des mesures coulométriques, il n'est pas réducteur ; donc c'est un sulfonate plutôt qu'un sulfinate que nous avons accolé à l'extrémité de la chaîne.

Nous pouvons donc écrire la réaction de désactivation par la propane-sultone de la manière suivante :



2.2.24 Conclusion

Nous pouvons admettre que dans le cas de la naphtosultone le pontage sultone est rompu de la même manière. La fixation d'une première chaîne polystyrène s'opérant en 8 comme nous l'avons décrit dans la réaction (A) paragraphe 2.1.1.. Cela n'explique pas l'augmentation du poids moléculaire. Le noyau naphtalénique joue donc aussi un rôle.

Nous avons par ailleurs obtenu là une nouvelle synthèse de polystyrène αω disulfonique.

2.2.3. Influence du noyau naphtalénique

Nous avons étudié l'influence de divers substituants du noyau naphtalène sur la réactivité de ce dernier.

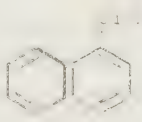
2.2.31.-Naphtalène pur (Polymérisation XXI)

Le naphtalène purifié par sublimation est disposé dans une ampoule à joint fragile puis totalement séché sous le vide de la pompe à palettes (il ne s'évapore pas dans ces conditions à température ordinaire). On le dissout dans du T.H.F. purifié.

Mis au contact de polystyrène anionique, il ne le désactive en aucune façon. Tout au plus peut-il se comporter dans cette solution comme l'anthracène qui, formant paire d'ion, provoque une cyclisation interne de la macromolécule comme le signalent SZWARC et ses collaborateurs (21), (22).

Le naphtalène seul est donc totalement inactif.

2.2.32.- α -naphtolate de lithium (Polymérisation XXI)



Ce produit est obtenu à partir de l' α -naphtol, dûment purifié par sublimation puis séchage sous vide, sur lequel nous faisons réagir, en solution dans le T.H.F. et sous atmosphère d'azote, du n butyl-lithium tel que :

Nous cessons d'ajouter le n butyl-lithium à légère coloration jaune du solvant. Comme nous préparons le naphtolate de lithium dans le ballon B (fig. 3), cette manière d'opérer évite toute carbonatation du produit puisqu'il n'est jamais en contact avec l'atmosphère.

Nous siphonnons le polystyrène anionique "vivant" sur un excès de ce désactivant (environ 20 fois la quantité steochiométrique). La désactivation n'a pas lieu.

Ce n'est donc pas le naphtolate qui possède un effet mésomère suffisant pour provoquer une réaction de la part du noyau sur un de nos polymères. Notons que dans ce cas l'effet du groupe ONa est + M, ce qui aurait tendance à enrichir le noyau naphtalène en électrons. Il est par conséquent, normal que la désactivation n'ait pas lieu.

2.2.33.-Sel de sodium de l'acide α naphtalène-sulfonique (Polymère XXVI)

2.2.331. Description de la manipulation

Nous disposons d'une préparation de FRANCOLOR à 99 %. Le produit est recristallisé à deux reprises dans l'eau en présence de charbon actif. Nous obtenons une poudre blanche. En solution aqueuse, nous mesurons un pH de 7. Il n'y a donc pas d'acidité libre susceptible de désactiver le polystyrène anionique.

Comme ce produit est insoluble dans le T.H.F., nous le traitons comme l'éthane-bromo-1-sulfonate de sodium-2. La désactivation a lieu en milieu hétérogène. Nous observons le changement de coloration du polymère dû à la réaction, lorsque le mélange est revenu à température ordinaire.

2.2.332. Analyse du polymère

- Viscosité : nous ne remarquons qu'une faible augmentation de cette grandeur entre le prélèvement : $[\eta]$ = 12,44, P.M.=12 800 et le polymère final : $[\eta]$ = 16,05, P.M.=20 000 (Taux d'augmentation : 1,56). Ce phénomène est dû, comme pour la propane sultone, à l'association entre les groupements sulfonates fixés aux extrémités des chaînes polymères.

- Fluorescence aux rayons X : ils confirment un greffage de deux molécules d' α -naphtolate de sodium sur une chaîne polystyrène. Nous dosons 1,7 atomes de soufre par molécule (voir tableau VI page 24).

- Acidimétrie : Pour préciser la forme sous laquelle le greffage a eu lieu, nous procédons à un échange d'ions sodium-hydrogène comme pour les autres polystyrènes αω disulfoniques et nous dosons l'acidité qui en résulte. Nous obtenons là encore environ deux protons par macromolécule. (Voir tableau VI)

2.2.33. Conclusion

Nous pouvons en conclure que le groupement sulfonique possède un effet inductif - I suffisant pour activer le noyau naphtalénique lors de la réaction avec le carbanion qui termine un polystyrène "vivant".

Nous avons ainsi réalisé la synthèse d'un polymère porteur de groupes sulfoniques en bout de chaîne.

2.2.4. Analyse des groupements fixés sur la macromolécule lors de la réaction avec la naphtosultone

2.2.41. Dosage du soufre par fluorescence aux rayons X :

Il nous permet de déterminer le nombre de molécules de naphtosultone greffées sur le polymère (les résultats sont réunis dans le tableau VII page 28).

2.2.42. Dosage acidimétrique :

Nous procédons sur le polymère XX à un essai du même type que sur le XXII qui a été désactivé par la propane sultone. En fait, la masse moléculaire du produit XX est beaucoup plus importante que celle du XXII et il y a rétention des ions H^+ sur la chaîne. Malgré la purification poussée, nous n'arrivons pas à nous débarrasser de l'excès de protons. Nous mesurons 2 H^+ par soufre présent. L'allure de la courbe de titration prouve d'ailleurs l'impureté de la substance.

Nous ne pouvons conclure dans ce cas.

2.2.43. Coulométrie :

Nous cherchons à savoir si le polymère XX, comme le XXII (désactivé par la propane sultone), est réducteur et, de ce fait, porteur d'éventuels groupements sulfinates. Là non plus, nous n'obtenons pas de réaction avec l'iode lors des mesures coulométriques.

Il n'y a donc pas de formation de sulfinates, alors que le témoin réalisé avec du benzène sulfinate d'argent nous donne environ un sulfinate par mole (voir le paragraphe 3.3.5. au chapitre III).

2.2.44. Réaction avec le diazométhane :

Comme nous avons fait réagir systématiquement nos acides polystyrène $\alpha\omega$ disulfoniques avec ce produit pour former l'ester méthylique correspondant et étudier le comportement viscosimétrique de ce dernier, nous avons procédé de la même manière avec les acides sulfoniques issus des synthèses précédentes.

Pour le produit avec la propane sultone, nous constatons une chute de la viscosité intrinsèque tandis que pour les polymères XX (naphtosultone) et XXVI (α naphtalène sulfonate de sodium) nous notons une nette augmentation de celle-ci. Cette augmentation se traduisant, après calcul, par un doublement du poids moléculaire.

Les résultats en sont réunis dans le tableau IX.

TABLEAU IX

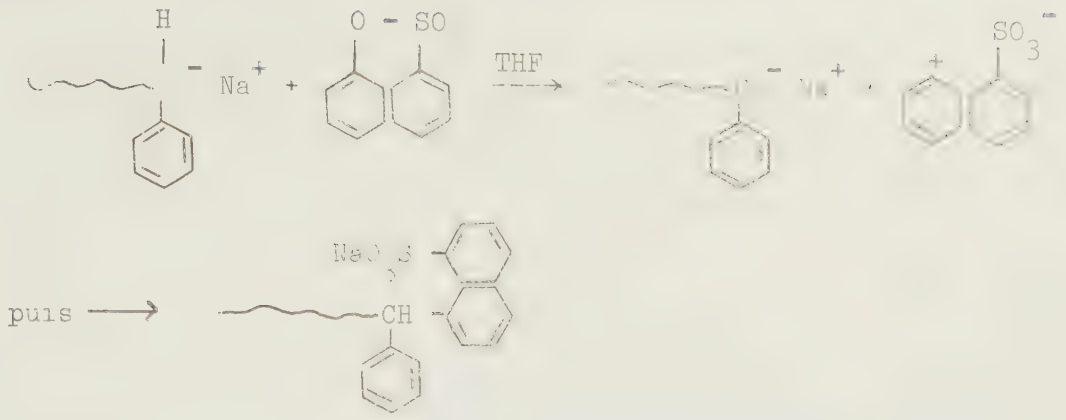
Polymères	P.M. prélèvement et $[\eta]$	P.M. sel de Na acide sulfon. et $[\eta]$	P.M. ester méthylique et $[\eta]$	Taux d'augmentation du P.M. par rapport au prélèvement
XXII propane sultone	$[\eta]$ = 15,3 18 600	$[\eta]$ = 19 27 800	$[\eta]$ = 15,3 18 600	1
XX naphto-sultone	$[\eta]$ = 14,6 17 400	$[\eta]$ = 35 70 800	$[\eta]$ = 53 138 000	env 8 env 2/sel
XXVI α naphtalène sulfonate de Na	$[\eta]$ = 12,44 12 800	$[\eta]$ = 16,05 20 000	$[\eta]$ = 18,97 26 300	env 2

Cette augmentation considérable de viscosité ne peut être attribuée qu'à une fonction particulière portée par les polymères XX et XXVI, car sur les autres polystyrènes αω disulfoniques, nous avons observé un accroissement du poids moléculaire de l'ordre de 50 % seulement, accroissement que nous attribuons à l'association entre groupes sulfonates de sodium (voir chapitre IV).

Cette fonction particulière semble donc devoir être localisée sur le noyau naphtalène qui a été modifié lors du greffage.

2.2.5. Interprétation

Après cette série de réactions, nous pouvons conclure que, lors de la désactivation d'un polystyrène anionique par de la naphto-sultone, le pontage sultone se rompt en produisant un acide sulfonique ; la lacune électronique ainsi créée au point de rupture permet un premier greffage d'une chaîne polymère sur le noyau naphtalène :



Cette première réaction est comparable à celle observée avec la propane sultone.

Mais le groupement sulfonique ainsi créé sur le noyau, se comporte comme dans le cas de l' α naphtalène-sulfonate de sodium. Son effet inductif - appauvrit suffisamment le noyau en électrons pour le rendre réactif vis à vis d'une deuxième macromolécule.

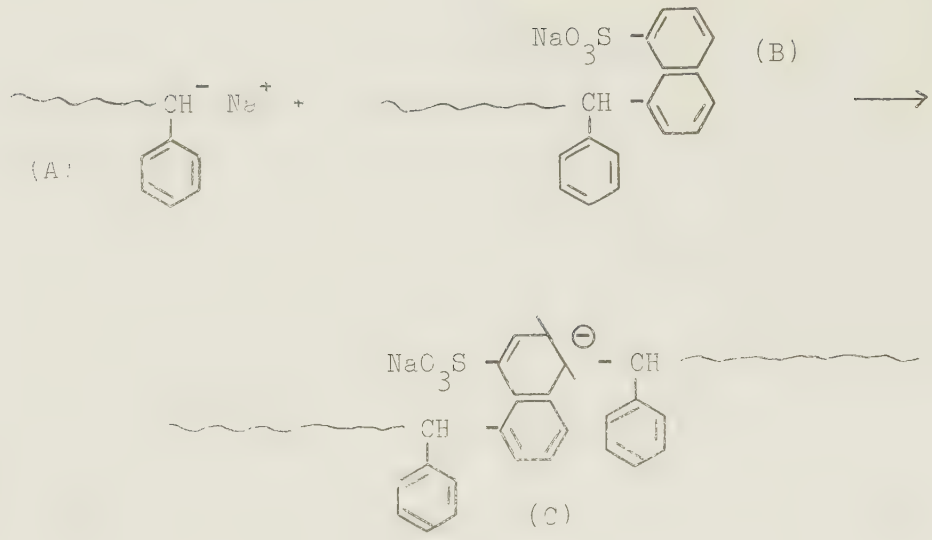
Nous n'avons pu déterminer exactement comment se passe la désactivation. Cependant, nous avons envisagé, comme hypothèse, la formation d'un dihydronaphtalène dont la double liaison peut être mise en évidence par une réaction facile avec le diazométhane pour donner à la lumière un double pontage - CH_2 - entre deux chaînes macromoléculaires.

En effet, d'après HOUBEN WEYL (23) les diazoniums aliphatiques réagissent avec les doubles liaisons aromatiques surtout pour augmenter le nombre de carbones du cycle.

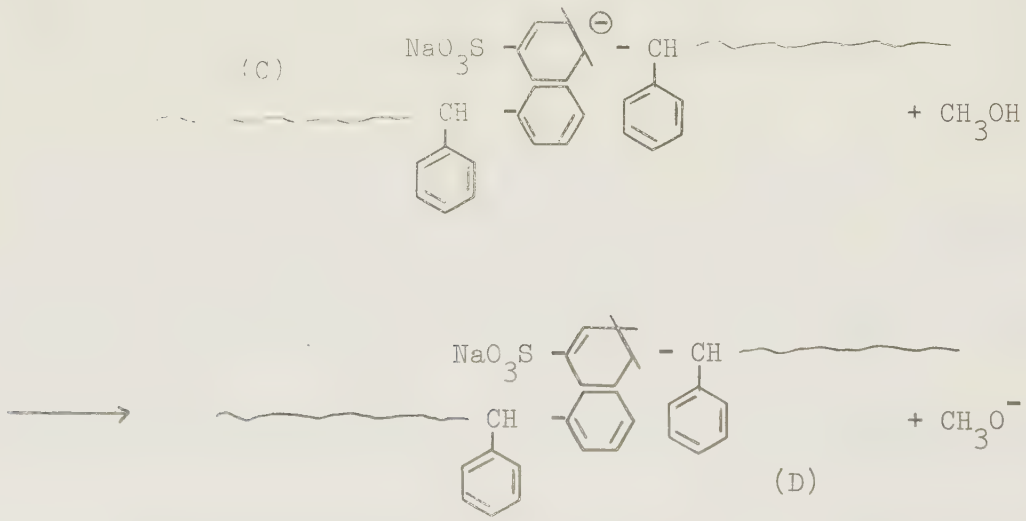
Par contre, pour les doubles liaisons isolées, il peut se produire, à la lumière, des cycles en C_3 par addition d'un CH_2 , comme le montrent HOUBEN WEYL (24) et DOERING et ses collaborateurs (25).

Cette dernière propriété permet d'envisager des pontages - CH_2 - entre deux macromolécules porteuses de doubles liaisons dihydronaphtalène.

On peut proposer le mécanisme réactionnel suivant qui implique en quelque sorte, la copolymérisation d'une molécule terminée par un noyau naphtalénique activé par un groupe sulfonate, avec un polystyrène anionique :

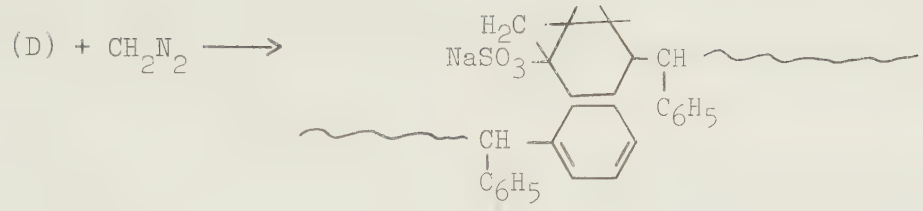


Nous n'avons pas réussi jusqu'à présent à situer la position de la double liaison du dihydronaphtalène. Remarquons également que la désactivation n'a pas lieu exactement à ce moment là mais à l'instant où l'on précipite le polymère dans du méthanol :

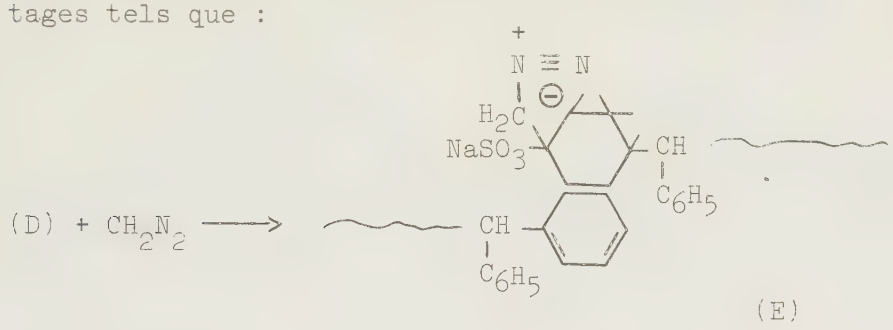


Quant au composé (D), la double liaison éthylénique du noyau dihydronaphtalène est très réactive par rapport au diazométhane.

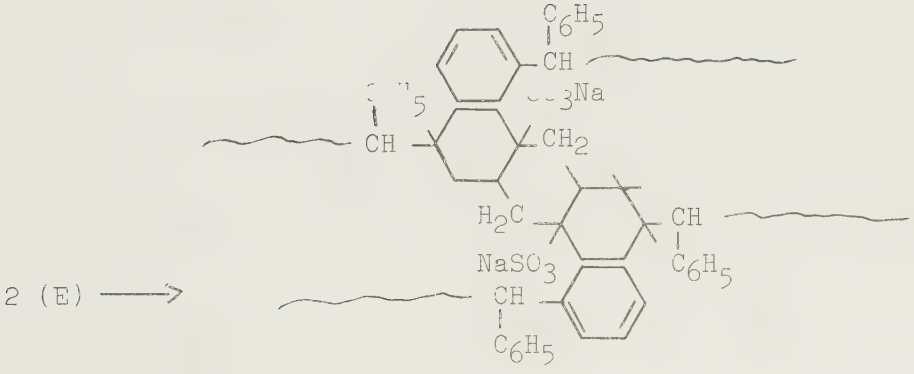
Nous pourrions suggérer la formation, dans la majorité des cas, d'un cycle en C_3 accolé au noyau :



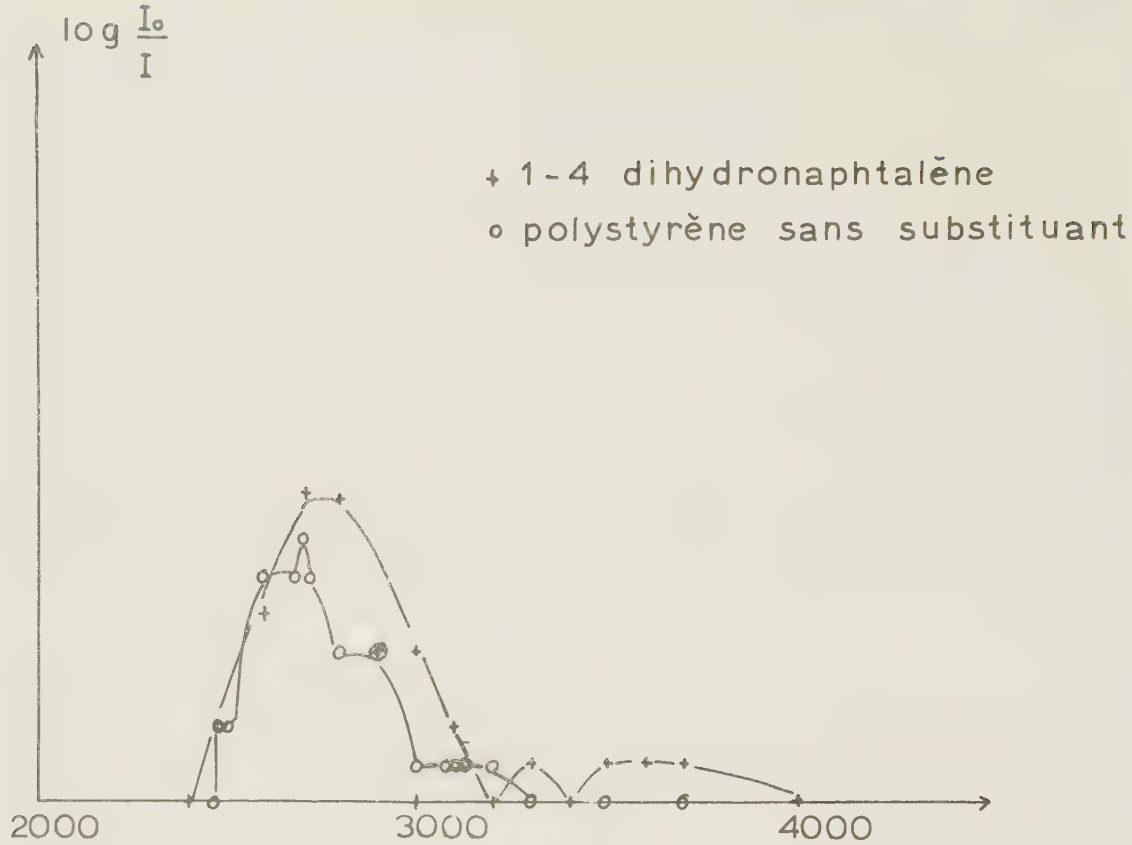
Ce fait ne justifie pas l'augmentation du p ıds moléculaire. Cependant, comme nous n'observons qu'un doublement de ce dernier, nous pouvons envisager, dans quelques cas particuliers, la formation de pontages tels que :



(E)



SPECTRES D'ABSORPTION



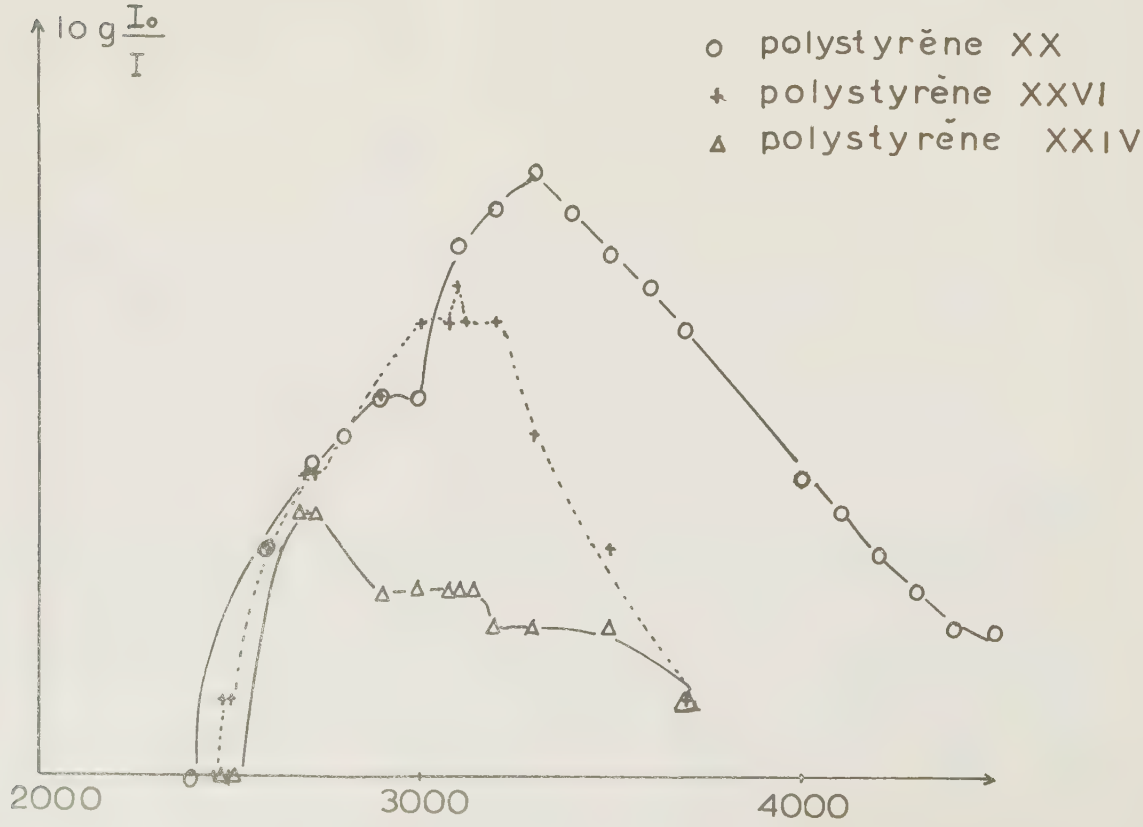


Fig 1

2.2.6. Etude spectrométrique

Pour justifier la formation d'un dérivé dihydronaphtalénique, nous avons observé le comportement de nos polymères en spectrométrie infra-rouge et ultra-violette.

- Infra-rouge

Les spectres obtenus pour des polystyrènes désactivés à la naphtosultone et à l'éthane-bromo-1-sulfonate de sodium-2 ne présentent pratiquement pas de différences avec celui d'un polystyrène ne comportant pas de substituants. Nous notons deux légères distortions à 1370 cm^{-1} et à 1160 cm^{-1} dues à la superposition de deux pics et qui proviennent surtout des groupements sulfonates, d'après BELLAMY (44).

Cette étude a donc été infructueuse.

- Ultra-violet

Nous avons exploré, en lumière ultra-violette, les spectres de toute une série de produits dissous dans du chloroforme, à des concentrations ajustées de telle manière qu'il y ait toujours en solution le même nombre de noyaux naphtaléniques ou de leurs proches dérivés.

Nous avons fait cette étude sur les substances suivantes :

- 1-4 dihydronaphtalène
- polystyrène XX désactivé à la naphtosultone
- polystyrène XXVI désactivé au naphtalène-1-sulfonate de sodium
- polystyrène XXIV désactivé à l'éthane-bromo-1-sulfonate de sodium-2
- polystyrène de référence.

Ces spectres sont représentés en figure 1. Ils ont été réalisés sur un spectrophotomètre JOBIN YVON.

Nous constatons deux sommets, l'un à 270 mμ qui correspond à l'absorption du noyau phényle, puis une large bande étalée entre 300 et 350 mμ qui semble due à l'absorption du groupement sulfonate. Ce dernier effet, surtout, masque totalement celui que nous aurions pu déceler pour la double liaison du dihydronaphtalène.

CHAPITRE III

TECHNIQUES GENERALES DE POLYMERISATION ET D'ANALYSE DES POLYMERES

3.1. TECHNIQUES DE POLYMERISATION

Dans les réactions décrites dans les deux chapitres précédents, nous avons envisagé deux méthodes de synthèse de polymères porteurs de groupements sulfonates à leurs deux extrémités ou à l'une d'elles seule.

Nous avons utilisé, d'une part, une voie radicalaire avec du méthacrylate de méthyle, telle que la décrit PALIT (1) ; d'autre part, le procédé de SZWARC (3) qui constitue une technique de choix en vue de la préparation de polystyrènes anioniques "vivants" à l'une ou aux deux extrémités des chaînes suivant l'initiateur choisi.

Ces terminaisons réactives sont "tuées" par des dérivés porteurs de deux fonctions, l'une destinée à reprendre la charge négative, l'autre constituée par le groupement qui nous intéresse. Cette dernière phase a déjà été décrite dans les chapitres précédents.

Nous nous bornerons ici à indiquer comment nous avons préparé les chaînes polymères. Nous examinerons successivement les méthodes radicalaires puis les anioniques.

3.1.1. Polymérisations radicalaires

3.1.11. Purification des réactifs

Monomère : Il est d'abord débarrassé du stabilisant par lavage à la soude de 5 % à 10 %, laquelle est éliminée par rinçage à l'eau distillée jusqu'à pH neutre.

Eau : Nous utilisons de l'eau distillée que nous faisons bouillir avant usage

Initiateur : Nous avons employé, tel quel, du métabisulfite de sodium de degré "purissime" d'ORTANAL.

3.1.2. Description des expériences de polymérisation

Nous mélangeons le méthacrylate de méthyle à l'eau distillée bouillie puis, nous chassons l'oxygène dissous dans le monomère par un courant d'azote purifié. Nous introduisons le métabisulfite de sodium juste avant de fermer hermétiquement le récipient. Nous agitons dans un thermostat, à température constante, de l'ordre de 35° C. Nous ouvrons après plusieurs heures.

Le polymère, insoluble dans l'eau, est essoré puis purifié par un cycle dissolution, reprécipitation, enfin extrait à chaud par du méthanol.

3.1.2. Polymérisations anioniques

3.1.21. Purification des réactifs

3.1.211. Monomère

Le styrène monomère est débarrassé des stabilisants par lavage à la soude de 5 % à 10 %, qu'on élimine par rinçage à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. Puis nous séchons à l'aide de sulfate de calcium anhydre tout en conservant le produit dans un congélateur à - 20° C. Il subit ensuite une première distillation sous pression réduite sur hydrure de calcium et est resséché au moins huit jours sur hydrure de calcium, toujours à - 20° C.

Avant de l'engager dans la polymérisation, nous dégazons d'abord le monomère par trois cycles : fusion - congélation, entre lesquels nous purgeons le récipient par de l'azote avant d'y rétablir un vide d'environ 10^{-3} mm de mercure. Ensuite, nous le prépolymérisons à 80° C pendant deux heures environ, de manière à initier des polymérisations radicalaires avec les dernières traces d'oxygène restées en solution. Finalement, nous le distillons suivant le principe de la paroi froide en recueillant le monomère pur dans une ampoule à joint fragile. Celle-ci est hermétiquement fermée par scellement sous vide en fin d'opération.

3.1.212. Solvants de polymérisation

Nous avons uniquement utilisé le T.H.F.. Celui-ci est tout d'abord conservé à température ordinaire sur des pastilles de potasse et du chlorure ferreux pour le débarrasser des peroxydes éventuellement présents, puis distillé sur hydrure de calcium, enfin conservé sur sodium.

Avant la polymérisation, il est traité par du sodium et de l' α méthylstyrène, à l'abri de l'air dans un ballon relié au réacteur.

Il est dégazé par un courant d'azote puis mis sous vide partiel. Après une nuit d'agitation, la coloration rouge due à la présence du tétramère de l' α méthyl-styrène disodé, indique l'élimination des dernières traces d'oxygène et d'eau, ou de toute autre impureté susceptible d'inhiber la polymérisation anionique.

Le T.H.F. est alors distillé sous pression réduite dans le ballon de réaction refroidi à - 78° C par un mélange acétone - glace carbonique.

3.1.213. Initiateurs

Pour les initiateurs anioniques, nous avons le choix entre de nombreux produits mis au point entre autre par SZWARC et ses collaborateurs (26), (27).

Nous avons opté pour le tétramère de l'α méthyl-styrène disodé de préparation et de manipulation aisées pour les difonctionnels et, le n butyl-lithium, pour les monofonctionnels.

Nous avons utilisé sans autre purification le n butyl-lithium qualité "purum" livré par FLUKA en solution de 20 % à 25 % dans l'hexane. Quant à l' α méthyl-styrène nous l'avons employé après distillation à partir de la qualité "purum" de FLUKA.

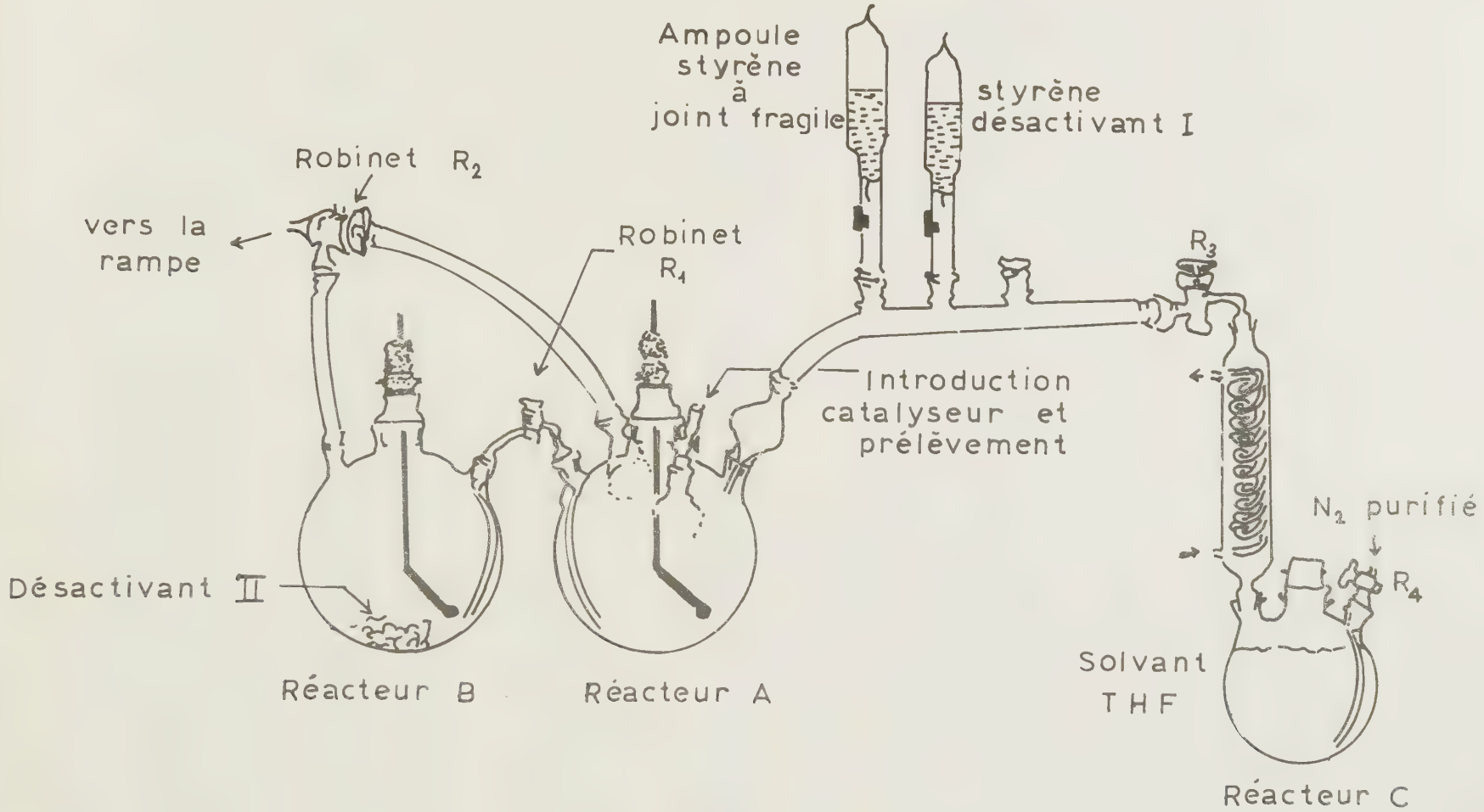
3.1.214. Azote

Le gaz circule dans des colonnes contenant successivement du sulfate de calcium anhydre, du catalyseur BTS à base de cuivre, livré par la BASF et réduit au préalable à 150° C par un courant d'hydrogène, puis du perchlorate de magnésium, enfin du tamis moléculaire 5 Å.

Nous surveillons grossièrement la pression d'azote grâce à une valve à mercure pour éviter un passage trop rapide du gaz dans les colonnes. Ensuite, par un dispositif adéquat, le gaz parvient dans le réacteur de polymérisation après avoir barbotté dans le ballon contenant le solvant en présence de tétramère d' α méthyl-styrène disodé. Cette précaution nous permet d'obtenir de l'azote parfaitement propre.

3.1.215. Désactivateurs

Comme nous avons utilisé un assez grand nombre de désactivateurs, nous avons préféré décrire leur purification et leur conditionnement dans les deux chapitres précédents, à l'occasion de l'exposé des synthèses.



APPAREIL DE POLYMERISATION

Fig 3

3.1.22. Appareil de polymérisation anionique

L'appareil employé est représenté sur le schéma n° 3. Il est conçu pour établir, suivant notre convenance, le vide ou une atmosphère d'azote, soit dans l'ensemble, soit seulement dans une partie.

Nous avons obtenu ce résultat de la manière suivante :

le système est composé de trois ballons : A, B, C. A est le réacteur de polymérisation. Il est relié à B par un pontage comportant un robinet torion qui permet d'isoler les deux récipients l'un de l'autre.

Le ballon B contient un désactivant généralement insoluble qui se trouve en suspension dans le même solvant que celui utilisé pour la polymérisation.

Le robinet R_2 relie l'ensemble à la pompe à palettes par l'intermédiaire de deux pièges refroidis à l'azote liquide. Nous obtenons facilement un vide de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure dans toute l'enceinte. La clé intérieure du robinet R_2 ne comportant que deux ouvertures, nous pouvons réunir soit A, soit B, à la pompe à palettes.

Le réacteur C contient le solvant et est réuni à A par l'intermédiaire de R_3 et d'une rampe portant des ampoules à joints fragiles. Ces ampoules renferment d'une part le monomère et d'autre part un désactivant dissous dans un solvant compatible avec une polymérisation anionique.

Nous introduisons l'azote à travers R_4.

L'appareil est conçu de manière à éviter tout contact entre la phase liquide et la graisse des rodages au moment des expériences.

Par ailleurs, les agitateurs employés assurent une excellente étanchéité même aux vides très poussés. Ils sont constitués par une paire de rodages coniques formant palier (Matériel JUVO).

Après chaque polymérisation, nous nettoyons l'ensemble du montage au solvant, à l'eau, au mélange sulfochromique, à l'eau, au bicarbonate de sodium, enfin à l'eau distillée.

3.1.23. Description des expériences de polymérisation

Ce type d'expérience comporte deux étapes. Dans un premier temps, nous préparons le polymère "vivant", dans le second, nous le "tuons" suivant la méthode la mieux adaptée au désactivant utilisé.

3.1.231. Précautions à observer

Ces polymérisations exigent des soins minutieux quant à la propreté de l'appareil, du solvant, de l'azote, des réactifs. Il faut éviter toute entrée d'air accidentelle au niveau des rodages ou même des soudures. Celles-ci sont vérifiées à l'aide du testeur de fuites lors de chaque essai.

Pour dégazer et éliminer les dernières traces d'humidité de l'enceinte et du désactivateur, nous purgeons l'ensemble à trois reprises avec de l'azote, puis nous maintenons le tout sous vide dynamique de la pompe à palettes pendant 24 heures, soit environ à 10^{-3} mm de mercure.

3.1.232. Préparation de l'initiateur

- Le n butyl-lithium est utilisé tel quel, cependant nous ne le manipulons qu'en atmosphère d'azote.

- Le tétramère de l' α méthyl-styrène est préparé de la manière suivante :

nous pesons un ballon muni
- d'un dispositif de prélèvement de liquide en absence d'air
- d'une clé qui permet de l'isoler de la rampe

et contenant
- un barreau magnétique enrobé de verre
- des petits morceaux de sodium

Ce réacteur est enfin purgé à l'azote.

Nous pesons à nouveau ce ballon après y avoir distillé de l' α méthyl-styrène, et pour terminer, après distillation de T.H.F. Cette méthode nous permet de connaître la concentration en tétramère avec une grande précision. Nous la déterminons en fonction de la masse moléculaire désirée. Elle n'excède jamais 10 %.

Après une nuit d'agitation, l'initiateur est prêt à l'emploi.

3.1.233. Solvant

Il est purifié, puis distillé dans le réacteur A comme nous l'avons décrit précédemment. Le cas échéant, une partie en est au préalable introduite dans le ballon B, de préférence par distillation, pour préparer à l'avance la suspension de désactivant insoluble.

3.1.234. Polymérisation

Lorsque le T.H.F. a fini de distiller dans A, nous y rétablissons une pression d'azote légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

Nous introduisons l'initiateur par l'intermédiaire d'une seringue graduée munie d'une aiguille. Pour enfiler cette dernière, le réacteur est équipé d'un sas, formé par un robinet prolongé d'un tube, lequel est obstrué par une capsule de caoutchouc.

Les premières gouttes de catalyseur suffisent généralement à teinter légèrement le T.H.F., ce fait prouve que le solvant est pur.

Nous rétablissons un vide partiel avant de briser le joint fragile permettant l'arrivée du monomère. La polymérisation a lieu à - 78° C. Elle se poursuit tant que nous observons un bouillonnement dans le milieu réactionnel. Elle se termine assez rapidement. En fait, nous nous sommes toujours assurés d'une marge d'une heure afin d'être sûrs que tout le monomère a été consommé.

A ce moment, nous prélevons une partie du polymère pour le désactiver par du méthanol ; nous obtenons ainsi le tronc de la macromolécule

3.1.235. Désactivation

Nous "tuons" en siphonnant une partie du mélange dans la suspension de désactivateur contenue dans le ballon B. Dans le restant du mélange, nous déversons le contenu de la deuxième ampoule à joint fragile qui renferme un autre dérivé électrophile, en solution généralement dans du T.H.F.

Nous laissons la réaction se poursuivre jusqu'à décoloration complète de la mixture. Elle a lieu parfois immédiatement, parfois seulement après retour à la température ordinaire.

3.1.24 Purification des polystyrènes

Le polymère est alors précipité à l'aide de méthanol, filtré puis purifié par trois cycles dissolution précipitation. Nous le séchons d'abord dans une étuve ventilée à 40° C, puis nous l'amenons à poids constant dans une étuve à vide, chauffée à la même température.

Nous avons pu nous rendre compte de la qualité de la purification par dosage du soufre fixé, grâce à la fluorescence aux rayons X, en mesurant le taux de ce métalloïde après chaque étape, il reste constant après la troisième reprécipitation. Nous décrirons au chapitre III paragraphe 3.3.3. la technique de titration utilisée.

3.1 25. Remarques sur la polydispersité

D'après SZWARC (3), les substances obtenues par polymérisation anionique en milieu homogène, sont presque monodispersées. Cependant, la polydispersité est accrue si le solvant est polaire, ce qui est le cas du T.H.F.

D'autre part, KOENIG (28) a signalé que le rapport $\frac{K_i}{K_p}$ (constante de vitesse d'amorçage/constante de vitesse de propagation) était défavorable dans le cas de l'utilisation du tétramère de l' α méthyl-styrène disodé comme initiateur en milieu T.H.F.. Ce résultat confirme les études de GOLD (29) et de REMPP (30) qui ont évalué l'influence du rapport $\frac{K_i}{K_p}$ sur la polydispersité.

Malgré ce handicap, nous avons conservé le T.H.F. comme solvant, car il est plus polaire que le benzène ou le toluène. En effet, les réactions de désactivation électrophile, surtout en milieu hétérogène comme nous les avons pratiquées, ne sont possibles que dans un milieu de constante diélectrique élevée.

Nous avons également tenu à conserver le tétramère de l' α méthyl-styrène en tant que catalyseur puisqu'il assure la présence de deux groupements réactifs par chaîne macromoléculaire et qu'il est d'emploi et de préparation très aisés.

Remarquons cependant, que les résultats des dosages des groupes fonctionnels terminaux recoupent en général correctement les déterminations de masses moléculaires.

Par ailleurs, nous avons constaté que les masses moléculaires ne variaient guère même après plusieurs reprécipitations (qui constituent en quelque sorte un fractionnement). Par exemple, pour le polymère XXV, nous obtenons une valeur de 12 000 pour le prélèvement brut et 12 800 pour la même substance reprécipitée trois fois.

3.2 MODIFICATIONS DES EXTREMITES DES CHAINES POLYSTYRENE αω DISULFONIQUES

Nous nous sommes limités, pour l'instant, à l'étude des préparations de polystyrènes αω disulfonates de sodium. Cependant, nous ne pouvions nous contenter des seuls sels de sodium pour la suite de nos expériences ; il nous fallait disposer des acides polystyrène αω disulfoniques libres ainsi que de leurs esters méthyliques.

3.2.1. Préparation des acides polystyrène αω disulfoniques

Nous avons envisagé deux méthodes :

- une voie par échange d'ions,
- une voie chimique par préparation du chlorure d'acide suivie de l'hydrolyse de ce dernier.

Nous examinerons successivement ces deux procédés.

3.2.11. Echange d'ions

De nombreuses résines échangeuses d'ions étant constituées par des polymères porteurs de groupements sulfoniques, nous avons, par analogie, cherché à substituer les ions sodium par des protons en amenant nos polystyrènes en contact avec divers acides.

Il nous est apparu assez rapidement, que la réaction était très lente, car la solvatation des ions sodium, nécessaire à l'échange d'ions, est faible.

En effet, nous avons pratiqué d'abord une méthode d'échange en milieu hétérogène, comparable à celle décrite par VAN DER HOFF (31) pour des résines sulfonées DOWEX 50 W. Nous avons soumis, dans de l'eau additionnée d'un agent mouillant, une suspension du polystyrène XIV à l'action d'acide chlorhydrique en solution cinq fois normale. Après une heure d'agitation, le taux d'acidification était pratiquement nul.

Puis, dans l'espoir d'augmenter le taux d'échange, qui, comme l'indique JULLIEN (32) est fonction de la température et de la structure du produit, nous avons procédé en milieu entièrement homogène, dans du dioxanne mélangé à 15 % d'eau et chauffé une heure à 50° C en présence d'une solution d'acide chlorhydrique cinq fois normale. Là encore, l'échange était pratiquement nul.

Ces résultats négatifs nous ont suggéré d'utiliser un solvant de constante diélectrique assez élevée et de prolonger considérablement les essais, d'où l'idée d'opérer en continu.

Comme PIETRZYK et BELISLE (33) avaient dosé, avec succès, des acides sulfoniques dissous dans de la méthyl-iso-butyl-cétone, nous avons expérimenté la méthode suivante :

La méthyl-iso-butyl-cétone (densité : 0,803 à 20° C ; constante diélectrique : 13,1) sert de solvant sélectif du polymère salin. Cette solution est disposée dans un tube en U dont l'une des tiges, plus fine et plus courte constitue un trop-plein. La colonne formée par le mélange cétone-polystyrène est équilibrée par la hauteur correspondante d'acide sulfurique à 30 %. Cinq litres de cette même solution d'acide tombent goutte à goutte sous agitation et sont éliminés au fur et à mesure par le trop-plein.

Nous prolongeons l'expérience pendant deux à trois jours. Nous transformons cinq grammes de polymère par manipulation.

Notons que nous ne pouvons augmenter la concentration de l'acide sulfurique, car pour des teneurs de 40 % à 50 %, il y a formation d'une émulsion avec le polystyrène. De même la manipulation est impossible avec l'acide chlorhydrique car le polymère précipite au sein de la phase organique.

Purification des polymères

Il importe de débarrasser ces produits de l'excès d'ions H^+ présent avant de les engager dans des mesures acidimétriques. Pour cela, nous réalisons plusieurs cycles de dissolution reprécipitation et nous observons la variation du taux de protons entre les manipulations successives. Généralement entre la troisième et la quatrième purification, ce taux ne varie plus.

Moyenne des résultats après mise au point de la méthode de dosage acidimétrique :

TABLEAU XI

Polymère	dosage de S par fluoresc.aux RX	acidimétrie
XIV	1,92 S/mole	1,5 SO_3^-/mole
XVI	1,98 S/mole	1,7 SO_3^-/mole

D'après ces résultats, nous constatons que le pouvoir solvatant du solvant joue un grand rôle et que l'échange n'est pas complet même au bout d'un important laps de temps.

Cette méthode n'est donc pas pratique, car trop longue pour le peu de polystyrène que nous traitons à la fois.

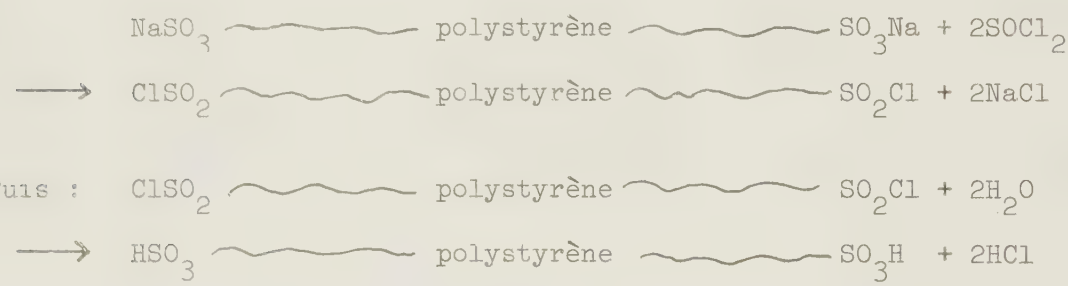
Nous avons abandonné l'échange d'ions pour cette raison.

3.2.12. Voie chimique de désalification des polystyrènes αω disulfonates de sodium

3.2.121. Réactions mises en oeuvre

Nous avons adapté une méthode décrite par VOGEL (34) à notre propre problème :

- Traitement du polymère sulfoné par du chlorure de thionyle puis hydrolyse du sulfochlorure obtenu :



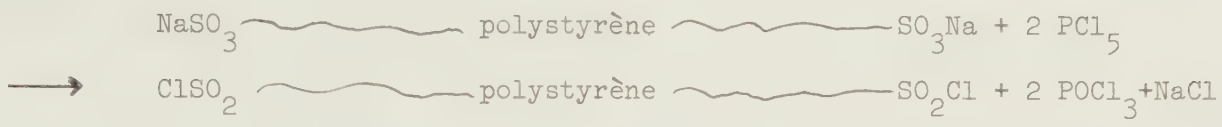
Le sel de sodium de l'acide polystyrène αω disulfonique de départ est dissous dans un mélange toluène - T.H.F. (70 parties - 30 parties). La température d'ébullition est de 100° C. Il est additionné de chlorure de thionyle et traité à reflux pendant 24 heures.

Les quantités de réactifs engagées sont de 15 grammes de polymère, 7 grammes de chlorure de thionyle pour 100 cm^3 de solvant. On élimine ensuite l'excès de $SOCl_2$ (Point d'ébullition : 75,7° C sous 760 mm de mercure) par distillation sous le vide de la trompe à eau.

Pour hydrolyser le chlorure d'acide on le dissout dans du T.H.F. humide et on porte à ébullition environ 6 heures. Ensuite, on précipite le soluté une première fois dans de la ligroïne légère additionnée d'un peu d'eau. On laisse décanter une nuit puis on élimine la liqueur surnageante.

- Traitement par du pentachlorure de phosphore :

Les réactions utilisées sont analogues aux précédentes.



On hydrolyse le chlorure d'acide comme précédemment.

Les conditions adoptées dans ce cas sont plus sévères. Le solvant utilisé est l'ortho-dichloro-benzène (point d'ébullition : 179° C sous 760 mm de mercure). On fait chauffer le mélange polystyrène pentachlorure de phosphore à reflux à 150° C pendant 10 heures. Nous opérons à des concentrations comparables à celles utilisées dans le cas précédent.

Comme nous n'avons pas éliminé l'excès de réactif car son point d'ébullition est de 165° C, nous précipitons une première fois le polymère terminé par du chlorure d'acide sulfonique dans de la ligroïne légère ; après filtration nous dissolvons le précipité dans du T.H.F. humide bouillant. Par la suite, nous procédons comme lors des réactions avec le chlorure de thionyle.

Les résultats obtenus lors des dosages acidimétriques sur nos polymères issus des deux réactions précédentes sont comparables. Dans le cas du pentachlorure de phosphore, nous opérons à température bien plus élevée, nous observons un brunissement assez intense du milieu, d'où un début de dégradation des chaînes macromoléculaires.

C'est la raison pour laquelle nous avons cessé d'utiliser ce procédé.

3.2.122. Purification des acides polystyrène αω disulfoniques

Nos polymères ainsi traités, contiennent tous un excès d'acide chlorhydrique qu'il convient d'éliminer.

Nous procédons, comme pour le polystyrène échangé à l'acide sulfurique, à une série de cycles dissolution reprécipitation entre lesquels nous mesurons le taux d'ions H^+. De la troisième à la quatrième opération, la valeur ne varie plus.

Comme reprécipitant, nous employons le méthanol. Nous avons vérifié que nos acides sont suffisamment peu réactifs pour ne pas se méthyler dans ce milieu.

Signalons également la difficulté de ce genre de manipulation. En effet, du fait de la présence de groupes polaires en bouts de chaînes, nos polymères, surtout ceux de petits poids moléculaires, précipitent sous forme très fine. Ceci permet une bonne purification, mais rend les filtrations fastidieuses.

Nous avons rarement eu recours à la centrifugation, eu égard au volume de suspension à traiter et à la vitesse nécessaire, plus de 13 000 tours par minute.

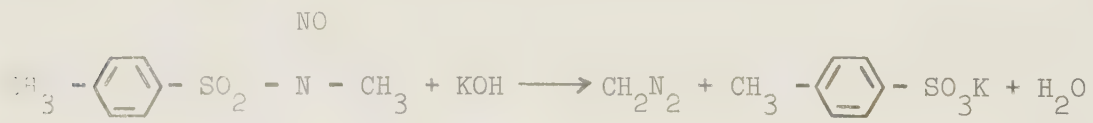
Les résultats des dosages acidimétriques reportés dans nos divers tableaux, ont été obtenus sur les produits traités suivant ces méthodes.

3.2.2. Préparation de l'ester méthylique de l'acide polystyrène αω disulfonique

Nous méthylons directement le polymère acide par du diazométhane. Cette méthode a été retenue car elle évite toute purification ultérieure du produit ; l'excès de réactif étant très facile à éliminer par un courant gazeux.

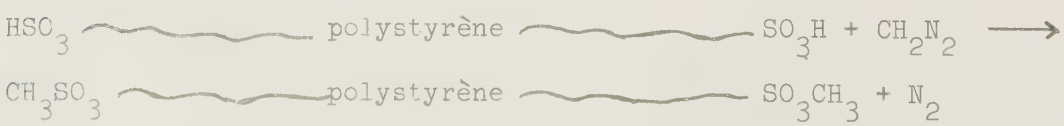
Nous avons adapté, pour cela, un procédé décrit dans ORGANIC SYNTHESIS (35) :

Pour obtenir le diazométhane, nous avons décomposé du para-toluyl-N-nitroso-N-méthyl-sulfonamide par de la potasse alcoolique suivant la réaction :



Le diazométhane, entraîné par un courant d'azote, barbotte dans une solution d'acide polystyrène αω disulfonique dans du T.H.F. sec. Ce mélange est saturé de réactif à trois reprises(il est saturé lorsqu'il est coloré en jaune).

Il se produit la réaction suivante :



Nous avons contrôlé à l'aide d'un système potentiométrique avec une électrode de verre - calomel, qu'après méthylation, le polymère ne présentait plus de réaction acide.

3.3. CARACTERISATION DES POLYMERES

3.3.1. Mesure des poids moléculaires

Nous avons utilisé la viscosimétrie pour déterminer la masse moléculaire moyenne de nos polymères.

- Pour le polystyrène anionique, les mesures ont été effectuées dans le toluène à une température de 25° C. Nous avons employé la formule de MUKHERJEA et REMPP (8) :

$$[\eta] = 3{,}45 \cdot 10^{-2} \overline{M_n}^{0{,}62}$$

Pour chaque polystyrène, nous avons fait ces mesures sur le prélèvement, le sel de sodium, et l'ester méthylique de l'acide sulfonique, de manière à éviter les erreurs dues au phénomène d'association et à étudier celui-ci.

- Pour le polyméthacrylate de méthyle préparé par voie anionique, nous avons opéré dans le chloroforme à 25° C et nous avons utilisé la formule de CHINAI (6) :

$$[\eta] = 3{,}4 \cdot 10^{-5} \cdot \overline{M_w}^{0{,}83}$$

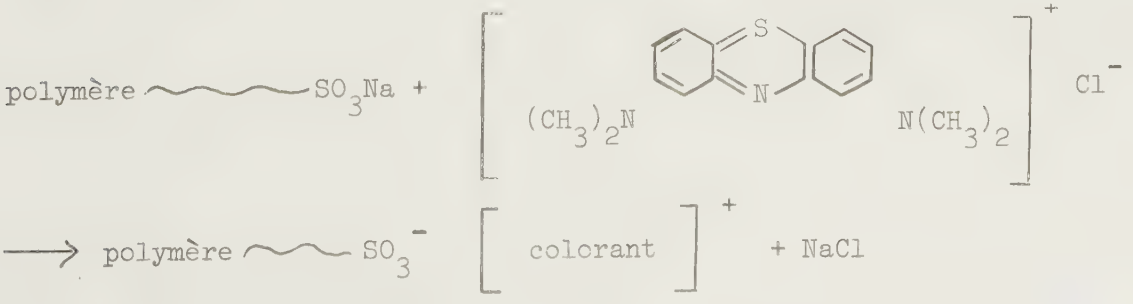
Comme nous avons assez rapidement abandonné cette méthode de polymérisation, nous n'avons pas cherché à étudier l'influence de l'association sur la viscosité de ces polyméthacrylates de méthyle.

3.3.2. Colorimétrie

3.3.21 Principe de la méthode

Nous avons repris la méthode décrite par MUKERJEE (4) puis par PALIT et ses collaborateurs (5) pour des polymères vinyliques terminés par des groupes sulfonates de sodium.

Elle consiste à opérer un échange d'ions en fixant du bleu de méthylène sur l'extrémité de chaîne saline :



On prépare une solution, de concentration connue de polymère, dans du chloroforme ; puis une solution de bleu de méthylène à 20 mg par litre dans de l'acide chlorhydrique centinormal.

On met en contact deux volumes égaux de ces liqueurs, on agite deux heures, on laisse reposer deux heures.Si la phase organique est bleue, il y a du sulfonate fixé sur la macromolécule. La couche colorée est séparée et on fait une colorimétrie à 660 mμ .

La quantité de réactif se trouvant sur le produit est déduite d'une courbe d'étalonnage obtenue à partir de lauryl-sulfate de sodium.

§ 3.22. Courbe d'étalonnage

Elle a été établie à l'aide de lauryl-sulfate de sodium, en effet, celui ci réagit avec le bleu de méthylène comme nous l'avons décrit précédemment et nous mesurons l'intensité de lumière transmise à 660 mμ à diverses concentrations.

Cette courbe est représentée sur les figures 4a et 4b. En 4b, nous avons choisi une échelle logarithmique ; nous obtenons une droite, fait qui prouve que le phénomène obéit à la loi de LAMBERT - BEER.

Pour contrôler la pureté du lauryl-sulfate de sodium nous l'avons dosé par du bromure de lauryl-diméthyl- benzyl-ammonium.

Ces deux produits nous ont été livrés par les PRODUITS CHIMIQUES DE LA MER ROUGE (Mulhouse). Ils ont été préparés par synthèse, seul procédé garantissant leur pureté. La méthode de ce dosage nous a été indiquée par Monsieur BOTTE.

Titration du lauryl-sulfate de sodium :

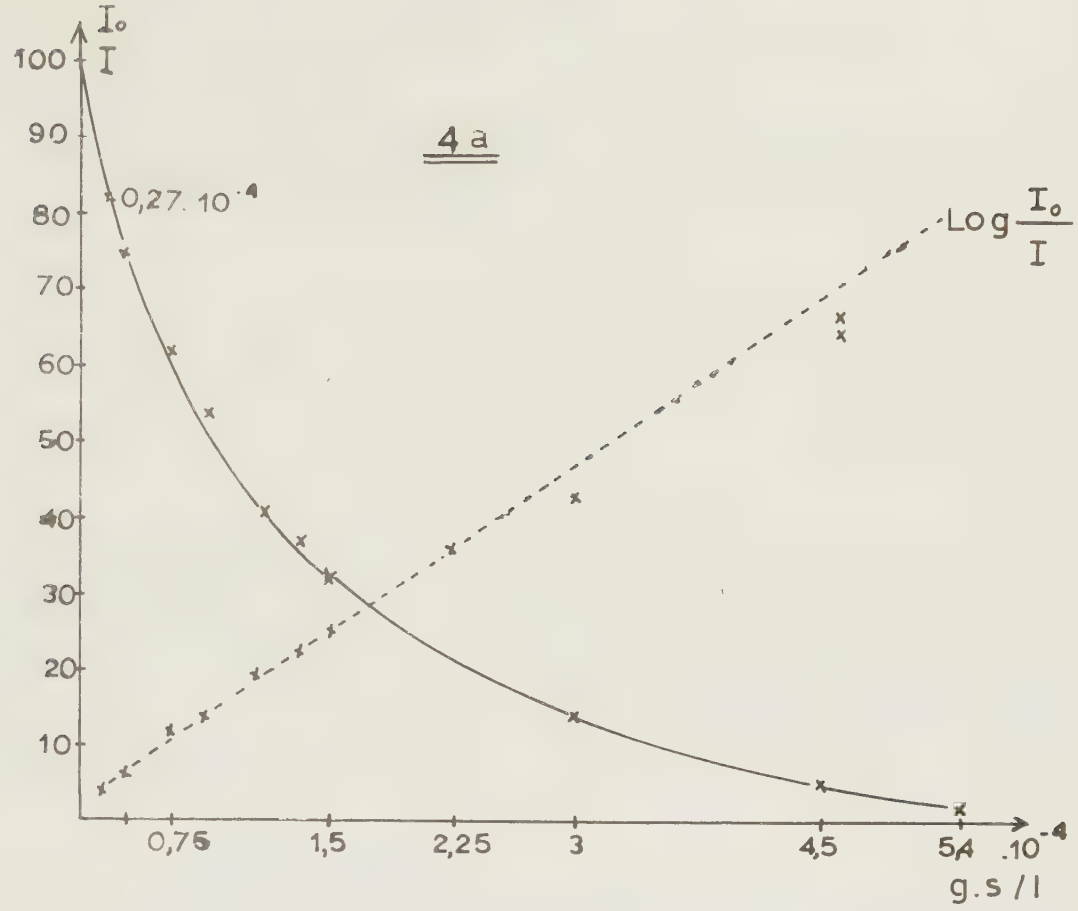
Pour déterminer la pureté du bromure de lauryl-diméthyl-benzyl-ammonium, nous dosons son taux d'azote par la méthode de KJEHLDAHL. Sa teneur en azote est de 92 %.

Ensuite, nous procédons à l'opération de titration suivante, dans un mélange de :

- 10 cm^3 d'une solution aqueuse de lauryl-sulfate de sodium
- 50 cm^3 de chloroforme
- 50 cm^3 d'eau
- 10 gouttes de bleu de bromophénol
- tampon de bicarbonate de sodium

on additionne, à l'aide d'une burette, une solution de bromure de lauryl-diméthyl-benzyl-ammonium 0,005 molaire jusqu'à coloration bleue de la phase chloroformique

COURBE D'ETALONNAGE DE LA SOLUTION DE LAURYL SULFATE DE SODIUM



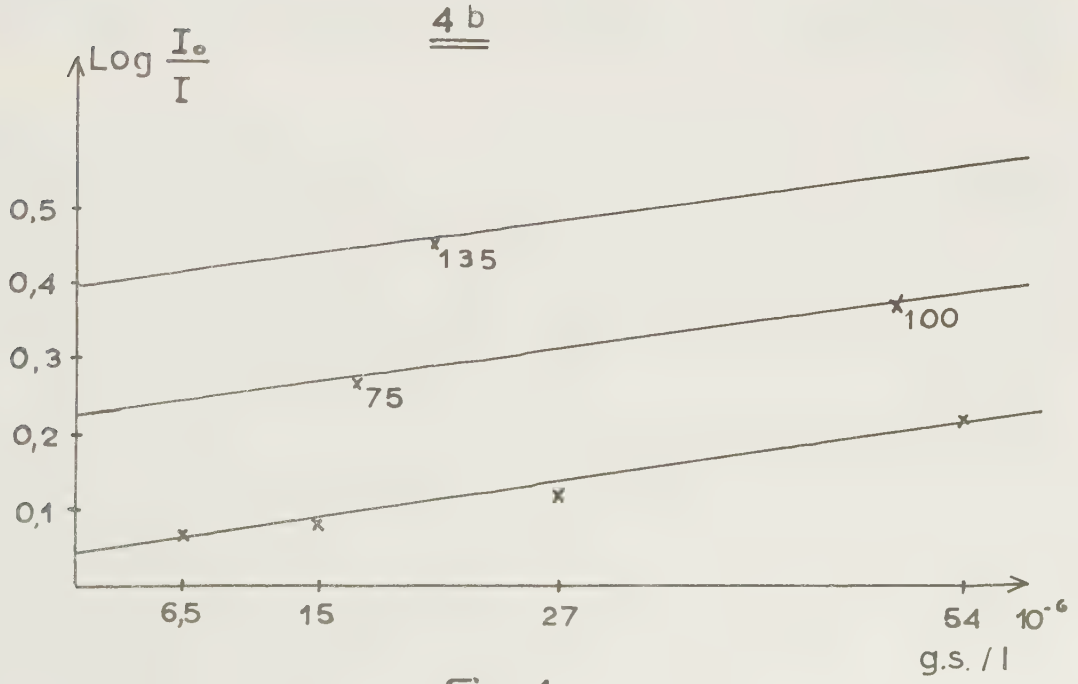
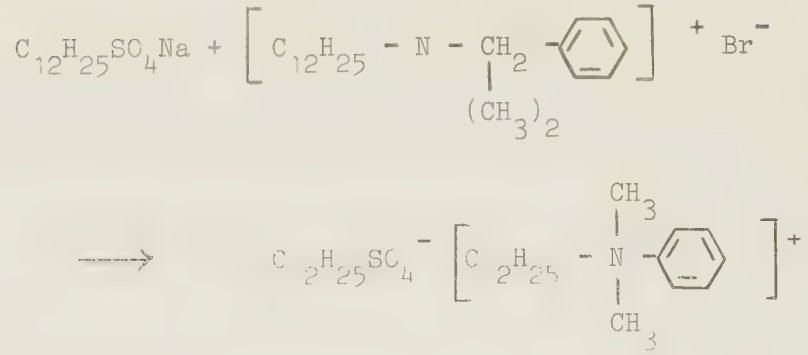


Fig 4

Mécanisme des réactions mises en jeu :



complexe incolore et soluble dans le chloroforme

puis, dès qu'il y a excès de bromure de lauryl-diméthyl-ammonium nous formons avec le bleu de bromophénol, qui est un anion faible, un complexe du même type que le précédent, également soluble dans la phase chloroformique qu'il colore en bleu.

Nous trouvons ainsi que le lauryl-sulfate de sodium a une pureté supérieure à 99 %.

3.5.3. Discussion du procédé de dosage colorimétrique

Comme nous avons pu nous en rendre compte, ce dosage n'est pas très précis pour les polystyrènes αω disulfoniques. En effet, nous observons une grande disparité entre les résultats obtenus par cette manière et ceux provenant d'autres méthodes (voir les tableaux I, IV, V et VII).

Nous trouvons toujours, dans ce cas, une quantité de sulfonate inférieure à la proportion réelle. Nous avons fini par considérer cette méthode plutôt comme un procédé d'analyse qualitative permettant de savoir rapidement si des groupes SO_3^- sont présents sur la macromolécule.

D'autre part, nous avons remarqué une dispersion assez grande entre les résultats des mesures effectuées sur un même produit. Nous nous contenterons de citer l'exemple suivant réalisé sur le polystyrène VI :

TABLEAU XII

essais	nombre SO_3^- / macromolécule	moyenne
1	0,55	
2	0,30	0,4 S/mole
3	0,35	

3.3.3. Dosage par fluorescence aux rayons X

Le dosage du soufre dans les substances de haut poids moléculaire, et en particulier dans les dérivés pétroliers, revêt à l'heure actuelle un grand intérêt. Aussi peut-on citer de nombreuses méthodes de détection de ce métalloïde dans ce genre de produits. DUBOIS (37) propose un procédé rapide par combustion. Pour des raisons de commodité, nous avons adapté à notre cas un processus basé sur la fluorescence aux rayons X et décrit par DOUGHMAN, SULLIVAN et HIRT (38) puis par FAGOT et TERTIAN (39).

3.3.31. Méthode d'analyse

Le polymère est pastillé sous pression de 1 tonne par cm^2 puis soumis au rayonnement X primaire d'un tube à anticathode de chrome. Ce rayonnement possède la longueur d'onde nécessaire pour exciter la fluorescence des atomes de soufre contenus dans l'échantillon. (Nous avons opéré sur un ensemble PHILIPS d'appareils de fluorescence X).

Nous mesurons l'intensité du rayonnement $K\alpha_1$ du métalloïde dans ces conditions. Cette intensité est fonction de la quantité de soufre présent dans le produit. Nous comparons ce résultat à une courbe étalon établie de la manière suivante :

Nous dissolvons du soufre β dans du toluène de la même manière que nous l'avons décrit dans le chapitre I, paragraphe 1.2.24.. Pour déterminer le titre de ce mélange, nous en évaporons une partie aliquote et nous pesons le soufre restant.

Nota : Nous avons établi cette méthode grâce à l'aide précieuse de Monsieur VAN DEN BERGHE qui nous a indiqué le fonctionnement de l'appareil PHILIPS et a fait nos premières mesures. Que Monsieur VAN DEN BERGHE trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous remercions également Monsieur le Professeur PERNY qui, fort aimablement, nous a laissé la disposition de son laboratoire et de ses appareils.

Ensuite, nous dissolvons, dans une série de parties aliquotes de cette liqueur, des quantités bien déterminées de polystyrène pur et mis à poids constant, obtenu en désactivant un polymère "vivant" par du méthanol. Puis nous évaporons le solvant.

Nous obtenons une série d'échantillons contenant un taux de soufre connu. Nous pouvons ainsi établir la courbe étalon représentée en figure 5 sur laquelle on porte l'intensité (en coups par seconde) du rayonnement SKα, en fonction du pourcentage de métalloïde. La courbe est une droite, le nombre de coups par seconde est donc proportionnel à la teneur en soufre du polymère.

3.3.32. Précautions à observer

3.3.321. - Echantillonnage

Pour que l'analyse soit reproductible, il faut que l'épaisseur de la pastille soit plus importante que l'épaisseur critique. Cette épaisseur représente celle d'un échantillon qui suffirait à assurer, à un certain pourcentage près, la réponse d'une épaisseur infinie du même produit.

Dans le cas du polystyrène, la valeur critique E_c qui suffit à assurer 95 % de l'intensité d'un échantillon massif vaut :

$$E_c = \frac{2{,}3 \log 20}{\mu \rho} = 0{,}035 \text{ mm}$$

où - μ est le coefficient massique d'absorption résultant
- ρ est la densité de l'échantillon.

Par conséquent, l'échantillon une fois pastillé devra avoir une épaisseur supérieure à 35 microns.

3.3.322. - Etalonnage

Il faut que les étalons encadrent les valeurs correspondant aux produits inconnus. C'est pourquoi, nous avons établi une gamme suffisamment étalée afin de pouvoir mesurer convenablement les taux en soufre des polymères à forte teneur. Cependant, à partir de polystyrènes de poids moléculaire supérieur à 100 000 et ne portant pas plus de deux atomes de soufre par chaîne, les résultats deviennent aléatoires car la différence, entre la mesure de l'intensité du rayonnement émis par l'échantillon et la valeur du fond, est trop faible pour être déterminée avec précision sur la courbe d'étalonnage.

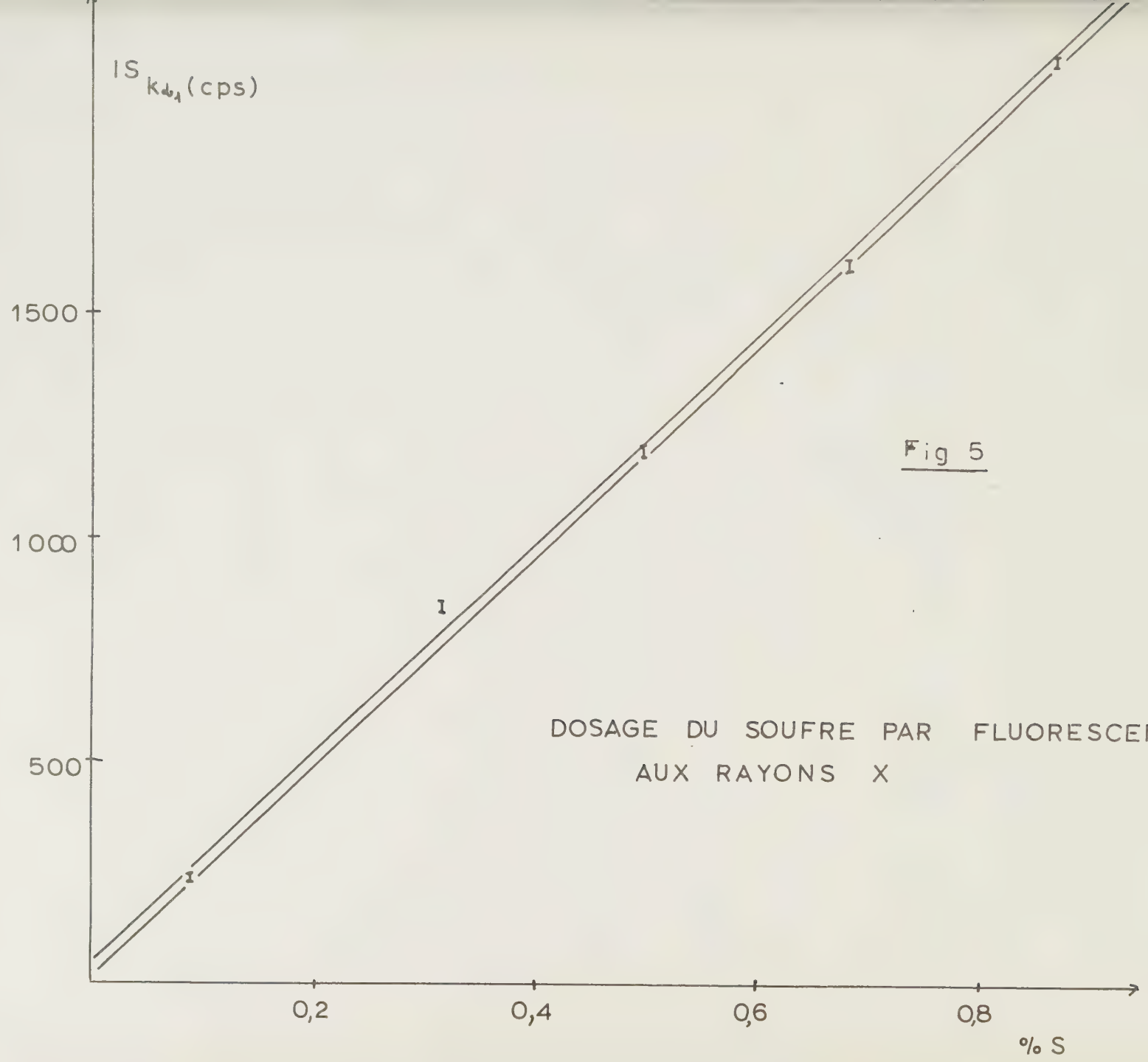


Fig 5

DOSAGE DU SOUFRE PAR FLUORESCENCE
AUX RAYONS X

3.3.323. Mesures

Nous les avons effectuées dans des conditions identiques. Chacun des chiffres est la moyenne arithmétique obtenue à partir de dix mesures, à laquelle nous retranchons la valeur du fond qui se situe aux alentours de 60 coups par seconde.

Pour donner une idée de la précision de la méthode, nous avons calculé l'écart quadratique moyen σ pour les mesures effectuées sur les échantillons étalons.

Sur la table de t de FISHER, le coefficient par lequel il faut multiplier σ pour avoir 95 % de chances de se trouver dans l'intervalle de confiance est 2,262 pour une moyenne de 10 mesures.

Nous obtenons ainsi le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Echantillon	Teneur en soufre	Nombre de coups par seconde
1	0,088 %	260 ± 9
2	0,334 %	912 ± 16
3	0,500 %	1210 ± 12
4	0,670 %	1582 ± 18
5	0,836 %	1998 ± 17

Nous remarquons que la valeur trouvée pour l'échantillon 2 est douteuse.

3.3.324. Précision

Les incertitudes sur les déterminations du nombre d'atomes de soufre par macromolécule proviennent :

- du comptage du nombre de coups par seconde,
- de l'erreur inhérente à l'établissement de la courbe.

Ces deux premiers écarts ne sont pas très importants.

- D'une erreur systématique due à la polydispersité du polymère.

Cependant, si nous considérons les résultats reportés dans les divers tableaux de polymérisations (III, V, VI, VII), nous constatons une bonne correspondance entre le nombre d'atomes de soufre fixés théoriquement par la réaction, ceux mesurés par la méthode que nous venons de décrire et le nombre de groupements sulfonatesdéterminés par acidimétrie.

Nous avons donc accordé une entière confiance à ce procédé.

3.3.4. Dosage acidimétrique

3.3.4. Etude préliminaire

Nous avons mis au point ce dosage pour vérifier l'efficacité de nos échanges d'ions.

Nous avons procédé à des titrations potentiométriques grâce à un potentiomètre - pH mètre TACUSSEL (TS4) muni d'une électrode de verre - calomel.

Nous avons dû en premier lieu résoudre le problème des solvants. Nous les avons choisis en fonction de leur constante diélectrique, de leur comportement basique et des éventuelles possibilités de miscibilité avec l'eau. Ces renseignements nous ont été fournis par CHARLOT et TREMILLON (40).

Nous nous sommes livrés à une étude préparatoire en titrant :

- de l'acide sulfurique
- de l'acide naphtalène 1-5 disulfonique
- de l'acide trichloracétique

par les alcalis suivants :

- soude
- éthanolate de sodium
- ammoniaque
- éthylène diamine

dans les solvants ou mélanges de solvants suivants :

- dioxanne ($\varepsilon = 2,2$) - eau (en toutes proportions)
- méthyl-isobutyl-cétone ($\varepsilon = 13,1$)
- T.H.F. ($\varepsilon = 7,7$) - eau (de 5 % à 10 %)

Nous pensions également pouvoir réussir les mesures sur nos polymères en dosant ceux-ci directement dans la méthyl-iso-butyl-cétone, comme le faisaient PIETRZYK et BELISLE (32) sur des acides sulfoniques à chaîne courte. Cependant, ce solvant ne peut convenir car il n'est pas miscible à l'eau et ne permet donc pas une solvatation suffisante qui faciliterait la réaction entre nos polymères et l'alcali.

En plus, lors des dosages directs et quel que fût le solvant, nous avons remarqué que l'équilibre était très long à s'établir après chaque addition d'un nouveau volume d'alcali à la solution d'acide polystyrène αω disulfonique; fait qui nous est déjà apparu lors des tentatives d'échange d'ions (paragraphe 3.2.11 .).

Toutes ces manipulations préliminaires nous ont fait opter pour une méthode par retour comme l'ont pratiquées MATHIESON etSHET (41) sur des polymères porteurs de groupements carboxyliques.

Nous titrons ainsi nos polystyrènes en y ajoutant un excès de base que l'on mesure par retour avec de l'acide chlorhydrique N/10 Nous avons déterminé au préalable, le temps nécessaire à l'alcali pour atteindre l'équilibre.

3.3.42. Choix des réactifs

Les essais ont été menés avec les polymères XIV et XVI. Nous utilisons le mélange T.H.F.- eau (5% à 10%), le seul à nous avoir entièrement donné satisfaction précédemment. La proportion d'eau indiquée ne nuit pas au pouvoir solvant du T.H.F., mais augmente considérablement sa constante diélectrique d'où, une ionisation plus importante.

Nous avons retenu l'éthylène diamine comme produit basique car elle s'avère parfaitement compatible avec le mélange T.H.F.- eau dans les conditions d'utilisation. De plus, nous ne remarquons aucune différence entre les mesures lorsque nous dosons de l'éthylène-diamine par de l'acide chlorhydrique, d'abord dans l'eau pure puis dans le mélange T.H.F.- eau

3.3.43. Purification des réactifs

- Eau : nous utilisons de l'eau distillée déionisée.

- T.H.F.: ce produit, livré par PROLABO en qualité "analyse" est distillé sur hydrure de calcium, séché sur du sodium, redistillé. De cette manière, nous sommes sûrs du titre en eau que nous imposons.

- Ethylène-diamine : nous disposons de l'hydrate de ce produit préparé par PROLABO. Nous le distillons une première fois,puis nous le séchons sur des pastilles de potasse pendant trois semaines au moins. Nous redistillons avant de faire une solution de référence que nous titrons par une solution FIXANAL d'acide chlorhydrique N/ 10.

3.3.44. Réalisation pratique

Nous opérons de la manière suivante : on dissout une quantité déterminée d'acide polystyrène αω disulfonique dans du T.H.F. et on rajoute 5 cm^3 d'une solution d'éthylène diamine N/10 dans l'eau. Cette solution est contenue dans un flacon en polyéthylène qu'on peut boucher hermétiquement. Nous purgeons l'enceinte à l'azote pour éliminer l'anhydride carbonique. L'ensemble est mis à agiter pendant une durée égale ou supérieure à 48 heures pour que tout l'acide soit consommé.

Nous faisons parallèlement un témoin, dans les mêmes conditions que précédemment, sans rajouter de polymère pour vérifier l'évolution de la solution d'éthylène diamine seule. Ces deux mélanges sont dosés en même temps et la différence entre les deux mesures nous donne la quantité de base consommée. Notons que l'évolution de l'éthylène diamine est assez lente, de l'ordre de 1 % par 48 heures.

Durant la titration, nous maintenons une atmosphère d'azote au-dessus du liquide pour éviter la carbonatation.

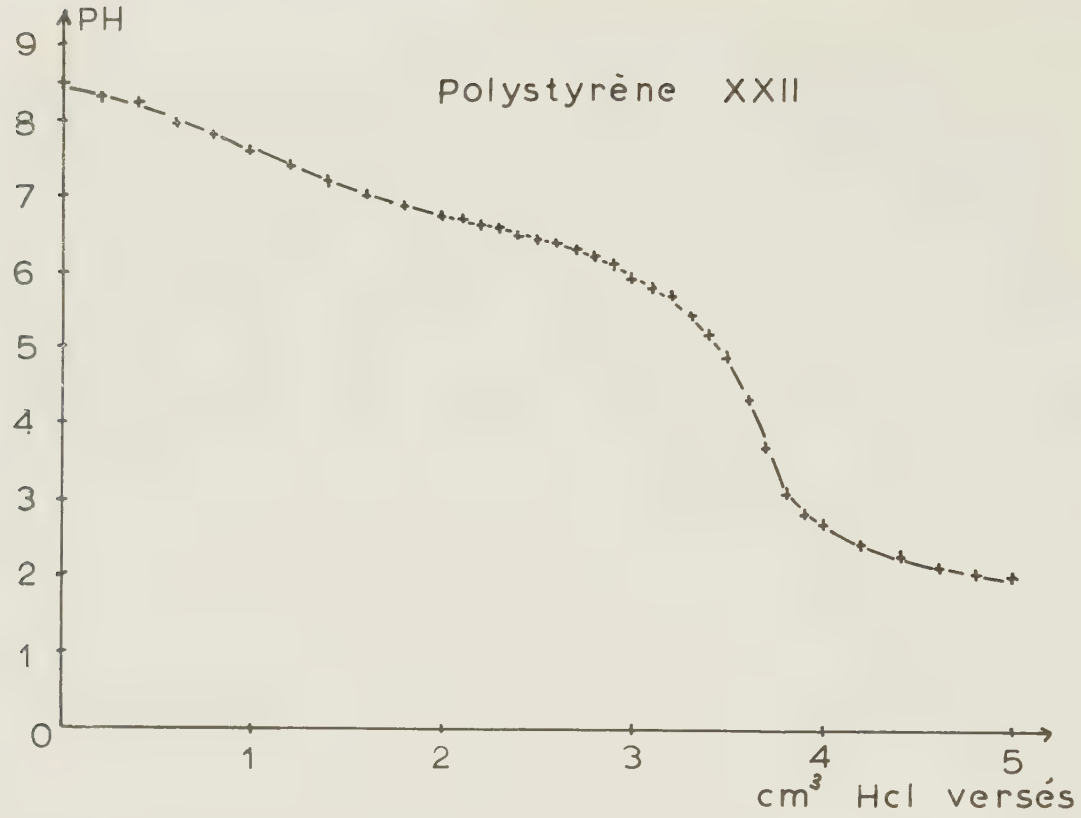
Dans le tableau XIV nous indiquons les résultats moyens obtenus en échelonnant nos essais entre 16 et 110 heures.

TABLEAU XIV :

réalisé avec le polystyrène XIV (Poids moléculaire du prélèvement:14 000)

essai	temps	mesures
	16 heures	1,1 H^+/mole
2	48 heures	1,8 H^+/mole
3	95 heures	1,82 H^+/mole
4	110 heures	1,8 H^+/mole

EXEMPLES DE COURBES DE DOSAGE ACIDIMETRIQUE



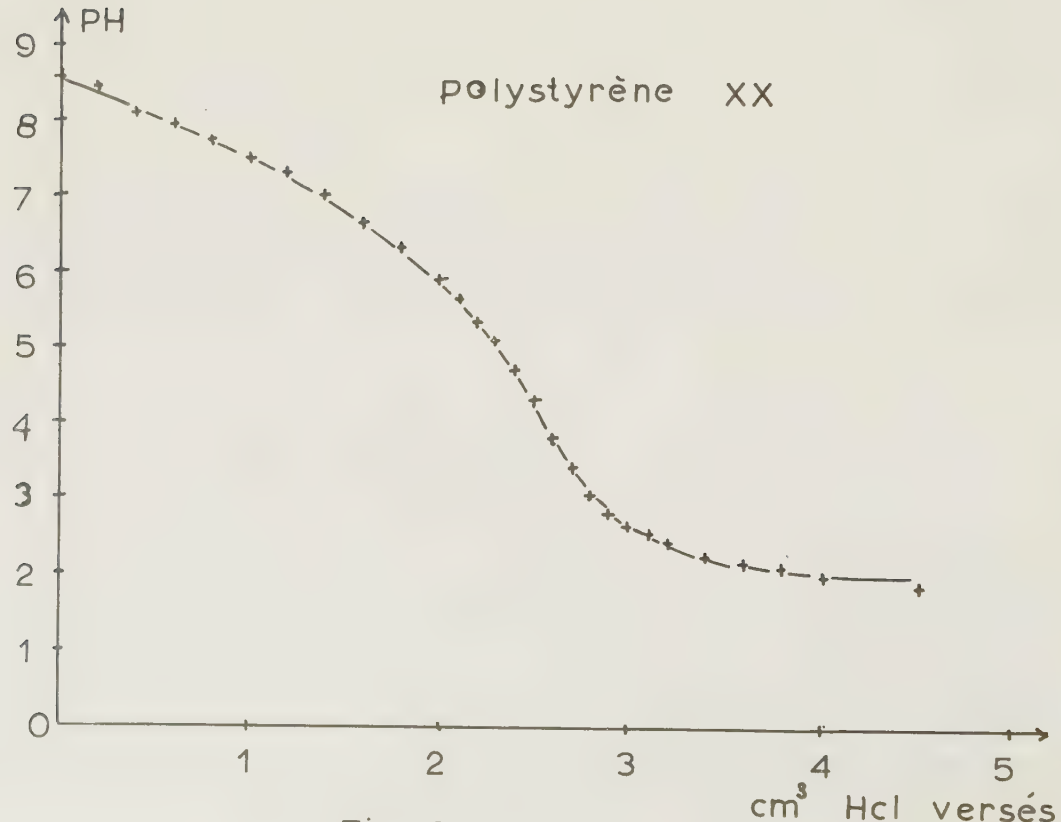


Fig 6

3.3 45 Précision et avantages de cette méthode

Si nous comparons les résultats reportés sur les tableaux V et VI (pages 22 et 24), nous remarquons une bonne concordance entre :

- la quantité de groupements sulfonates qui devraient être théoriquement fixés sur la macromolécules si la réaction de désactivation avait été complète

- la quantité de soufre mesurée par fluorescence aux rayons X

- le taux de protons déterminé par cette méthode acidimétrique.

D'autre part, nous avons remarqué expérimentalement que l'allure de la courbe de titration varie suivant que le polymère a été plus ou moins convenablement purifié.

Dans le cas d'un produit impur, le saut de potentiel est moins marqué et beaucoup plus étalé.

Nous citerons comme exemple, les courbes représentées sur la figure 6 qui représentent, l'une, un dosage du polystyrène XXII débarrassé de l'excès de protons provenant de la réaction avec le chlorure de thionyle ; l'autre, la courbe obtenue avec le polymère XX qui, bien qu'ayant subi la même série de purifications a retenu des ions H^+ dans sa chaîne.

3.3.5. Coulométrie

3.3.51. Réactions étudiées

Nous avons utilisé cette méthode pour essayer de caractériser et de doser les éventuels acides sulfiniques formés lors de la désactivation par les sultones ; ces dérivés sont réducteurs.

Pour cela, nous faisons passer un courant électrique d'intensité constante dans une solution contenant du polymère et de l'iodure de potassium. Ce courant électrique oxyde l'iodure en iode, lequel oxydera l'acide sulfinique en acide sulfonique. La fin de la réaction sera mise en évidence par un saut de potentiel et accessoirement par le virage d'un indicateur coloré.

La réaction attendue est la suivante :

$$\text{polystyrène}\sim\sim SO_2^- + I_2 + H_2O \longrightarrow \text{polystyrène}\sim\sim SO_3^- + 2I^- + 2H^+$$

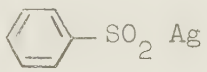
D'après CHARLOT (42) et LINGUANE (43) la réaction est possible si les potentiels d'oxydo-réduction suivants :

$$2\,I^- - 2\,e^- \rightleftharpoons I_2 \qquad E_1 = 0{,}54 \text{ volt}$$

$$\text{polystyrène}\sim\sim SO_2^- - 2\,e^- + H_2O \rightleftharpoons \text{polystyrène}\sim\sim SO_3^- + 2H^+ \qquad E_2$$

sont tels que : $E_1 > E_2$.

Comme il nous est impossible de trouver E_2, nous avons procédé à un essai à blanc avec du benzènessulfinate d'argent :



Pour deux essais effectués nous obtenons le tableau suivant :

TABLEAU XV

Essai	Quantité de produit engagé	Temps d'apparition du saut	Résultat du dosage
1 intensité du courant : 0,003 A	10,5 mg $4{,}23.10^{-5}$ mole	19 m. 30,5 s	$3{,}90.10^{-5}$ mole
2 intensité du courant : 0,003 A	9,9 mg $3{,}99.10^{-5}$ mole	19 m. 11,3 s	$3{,}84.10^{-5}$ mole

Le dosage est donc possible.

3.3.52. Mode opératoire

Nous procédons de la manière suivante :

Nous utilisons un coulomètre du type "COULOMETER METROHM" qui permet de faire passer, dans une cellule contenant un mélange :

- polymère
- iodure de potassium
- T.H.F.
- eau jusqu'à limite de précipitation du polymère
- empois d'amidon

un courant électrique d'intensité constante pendant un temps bien déterminé, mesuré à l'aide d'un chronomètre solidaire de l'appareil. Cette cellule est munie d'autre part de deux électrodes reliées à un dispositif potentiométrique permettant de noter les sauts de potentiel grâce à un galvanomètre. L'empois d'amidon sert d'indicateur de contrôle.

3.3.53. Résultats obtenus pour les polystyrènes XX et XXII

Rappelons que le XX a été désactivé à la naphto sultone et que le XXII l'a été à la propane sultone.

Lors des essais, nous observons un comportement similaire de ces deux produits. A aucun moment, nous n'avons remarqué de saut de potentiel, même après le passage d'un excès de courant. Par contre, nous observons dès le début des expériences un jaunissement dû à la formation de l'iode, avec apparition simultanée de paillettes bleues, due à la présence de l'empois d'amidon, mais le T.H.F. utilisé comme solvant est peu favorable au développement de la coloration bleue de l'iode en présence d'empois d'amidon.

Il n'y a donc pas d'acide sulfinique formé lors de la désactivation du polystyrène anionique "vivant" par des sultones.

3.3.54. Témoin

Pour vérifier qu'un polystyrène porteur uniquement de groupes sulfonates réagit de la même façon, nous avons effectué la manipulation précédente avec le sel de sodium du polymère XVI. Nous constatons une apparition aussi rapide de la couleur jaune de l'iode et des paillettes bleues de l'empois d'amidon.

IIe PARTIE

La deuxième partie de notre travail est rassemblée dans le chapitre IV.

Elle est consacrée à l'étude par viscosimétrie et par conductimétrie de nos polystyrènes $\alpha\omega$ disulfoniques dans le toluène, milieu de faible constante diélectrique et non solvatant.

Nous exposerons d'abord les résultats de nos mesures, puis nous nous efforcerons de les interpréter.

CHAPITRE IV

ETUDE DE L'ASSOCIATION DES POLYSTYRENES αω DISULFONIQUES PAR VISCOSIMETRIE ET PAR CONDUCTIMETRIE

4.1. PARTIE EXPERIMENTALE

4.1.1. Mesures viscosimétriques

4.1.11. Contrôles préliminaires

Ces mesures ont été effectuées dans le toluène. Nous avons remarqué, dans ce solvant, une forte association entre les macromolécules, caractérisée, d'après ELIAS et BAREISS (45) par une constante de HUGGINS k' toujours nettement supérieure à 0,5.

Cependant, nous avons constaté que, si les points expérimentaux se placent bien sur une droite en représentation cartésienne, $\eta_{sp/c}$ en fonction de la concentration c, l'ordonnée à l'origine est nettement supérieure à celle obtenue pour le méthyl-ester correspondant.

On pourrait attribuer cet accroissement à une persistance de l'association après chaque dilution, effet qui s'atténuerait pour atteindre l'équilibre peu à peu ; car pour faire nos mesures, nous nous sommes servis d'un viscosimètre de UBBELHODE, d'un type permettant de faire rapidement une série de mesures aux concentrations c, c/2, c/3 et c/4 par simple dilution de la solution dans le viscosimètre même. De ce fait, nous ne ferions pas nos mesures à l'équilibre.

Pour nous assurer que l'équilibre est atteint instantanément après chaque dilution, nous avons fait le contrôle suivant avec du polystyrène XXV :

- nous mesurons les temps d'écoulement de trois solutions préparées simultanément, agitées pendant 24 heures et dont les concentrations sont dans les rapports : c, c/2, c/4.

- nous mesurons également les temps d'écoulement d'une solution de la même concentration initiale c que précédemment mais diluée au fur et à mesure dans le viscosimètre.

Nous observons des temps d'écoulement identiques (voir tableau XVI).

TABLEAU XVI

concentrations	temps d'écoulement des solutions préparées simultanément	temps d'écoulement des solutions diluées dans le viscosimètre
0,03244 g/cm^3	2' 36" 5/10	2' 36" 5/10
0,01622 g/cm^3	1' 59" 7/10	1' 59" 7/10
0,00811 g/cm^3	1' 44" 7/10	1' 44" 7/10

Ainsi, l'équilibre s'établit instantanément dans la solution dès la dilution, et nous n'avons pas à envisager d'hystérésis. Il nous semble qu'il faille incriminer la méthode d'extrapolation à concentration nulle.

La courbe $\eta_{sp/c} = f(c)$ cesse d'être quasi linéaire aux très faibles concentrations, seulement quand l'association est importante.

4.1.12. Mode opératoire

Nous opérons à 25° C et nous utilisons du toluène bidistillé sur hydrure de calcium, conservé sur fils de sodium, enfin filtré avant usage.

Les polymères ont été purifiés par plusieurs cycles dissolution - reprécipitation et séchés à poids constant.

Les mesures de temps d'écoulement ont toujours été faites trois fois et n'ont été retenues que si les trois valeurs obtenues concordaient au dixième de seconde près.

Dans le cas contraire, le viscosimètre était vidé, rincé, séché, la solution refiltrée, puis l'opération recommencée.

4.1.13. Résultat des mesures

Nous avons déjà mentionné au chapitre III, paragraphe 3.3.1. la formule permettant de déduire les poids moléculaires des viscosités intrinsèques. En fait, nous ne mentionnerons plus les poids moléculaires qu'à titre indicatif et nous nous occuperons uniquement des grandeurs directement mesurables ci-dessous :

- la viscosité spécifique
- la viscosité intrinsèque
- la pente des droites de viscosité
- la constante de HUGGINS

D'autre part, nous avons remarqué que nous n'obtenions pas toujours exactement les mêmes résultats pour les viscosités intrinsèques du prélèvement (soit en principe du tronc porteur non sulfoné) et de l'ester méthylique de l'acide sulfonique. Ce phénomène peut être attribué à une certaine polydispersité de nos polymères.

Nous avons choisi, comme référence, la viscosité de l'ester méthylique car celui-ci a subi les mêmes traitements que le polystyrène sulfoné.

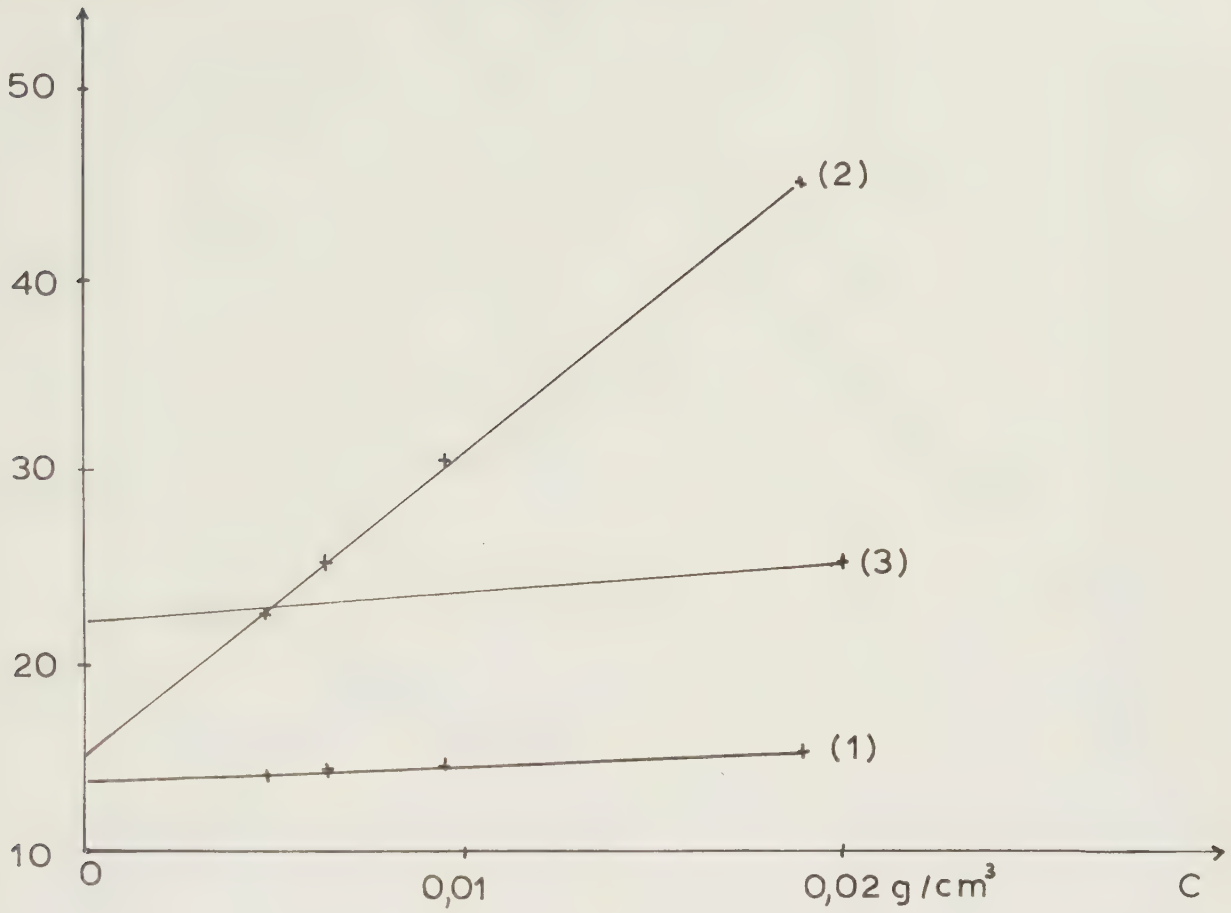
Nous donnerons ici les valeurs mesurées pour les polystyrènes $\alpha\omega$ disulfoniques XVI, XIX, XXIX et pour le polystyrène XXX qui n'est sulfonique qu'à une extrémité de chaîne à titre de comparaison.

Ces résultats sont rassemblés dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

polystyrène	XVI	XIX	XXIX	XXX
P.M.	[illegible]	930 000	251 000	178 000
$[\eta]$prélèvement	[illegible]	192 CGS	79 CGS	63 CGS
$[\eta]$ester	[illegible]	173	76	62,2
$[\eta]$sel Na du sulfonate	[illegible]	[illegible]	95	65,6
pente droite ester méthyl	[illegible]	[illegible]	$3,02\ 10^3$	$1,84\ 10^3$
pente droite sel de Na	[illegible]	[illegible]	$1,26\ 10^4$	2150
cte HUGGINS ester méthyl.	[illegible]	0,52	0,52	0,47
cte HUGGINS sel de Na	[illegible]	0,965	1,39	0,5
conc. initiale g/cm^3	$18,916\ 10^{-3}$	$4,018\ 10^{-3}$	$10,28\ 10^{-3}$	$9,978\ 10^{-3}$
[illegible]	0,855	1,76	3,30	0,86
[illegible]	$9,458\ 10^{-3}$	$2,009\ 10^{-3}$	$5,14\ 10^{-3}$	$4,989\ 10^{-3}$
[illegible]	0,29	0,672	0,80	0,37
[illegible]	$6,305\ 10^{-3}$	$1,339\ 10^{-3}$	$3,42\ 10^{-3}$	$3,326\ 10^{-3}$
[illegible]	0,16	0,40	0,48	0,24
[illegible]	$4,729\ 10^{-3}$	$1,004\ 10^{-3}$	$2,57\ 10^{-3}$	$2,494\ 10^{-3}$
[illegible]	[illegible]	[illegible]	0,34	0,18

POLYSTYRENE XVI

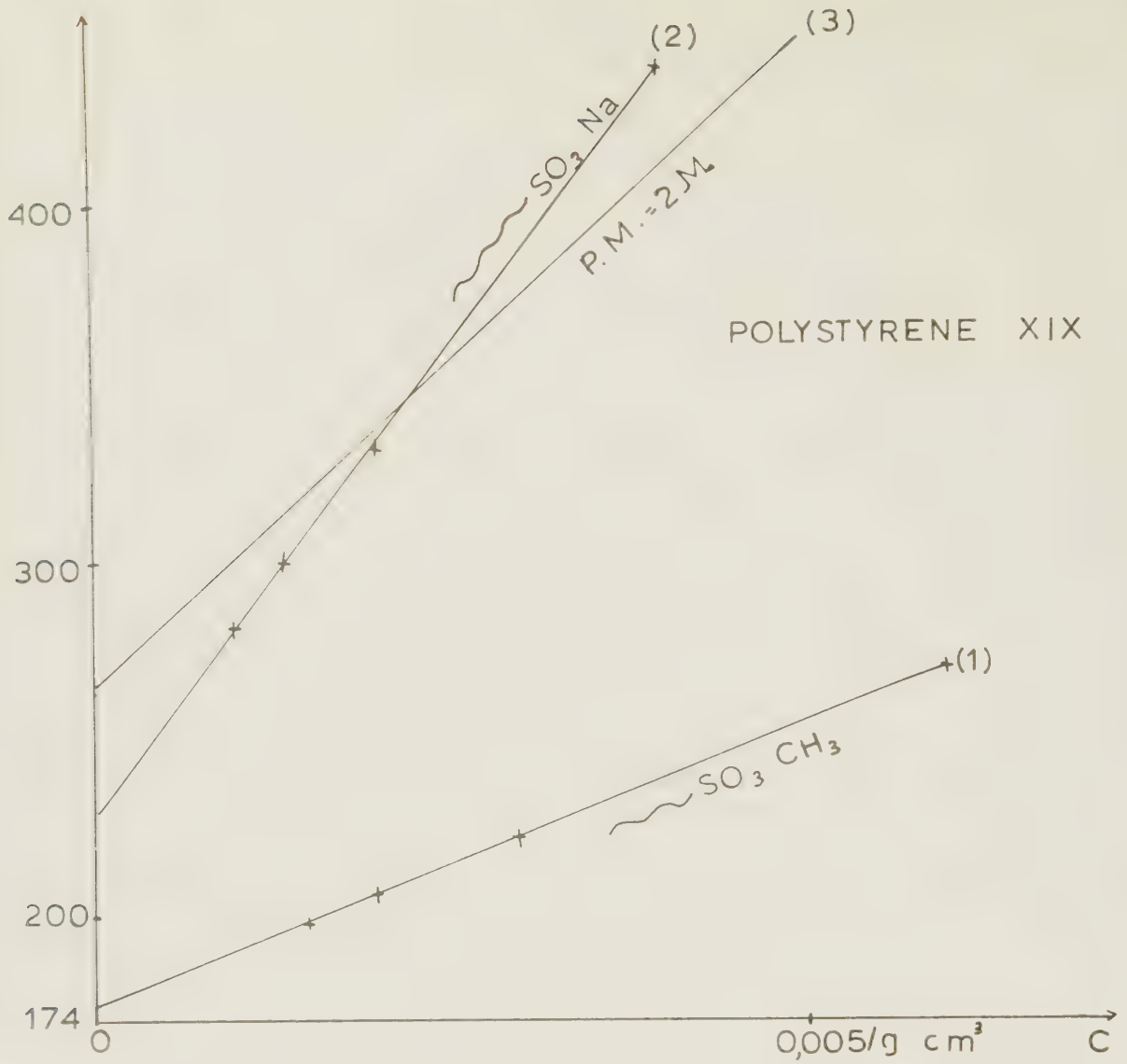


(1) ester méthylique — P.M. 16 700; $[\eta]$ = 14,1; k' = 0,4 — $k'[\eta]^2 = 78$

(2) polystyrène sulfoné — $[\eta]$ = 15,6; k' = 3,38 — $k'[\eta]^2 = 824$

(3) polymère fictif — P.M. 33 400; $[\eta]$ = 22 1; k' = 0,4 — $k'[\eta]^2 = 195$

Fig 7



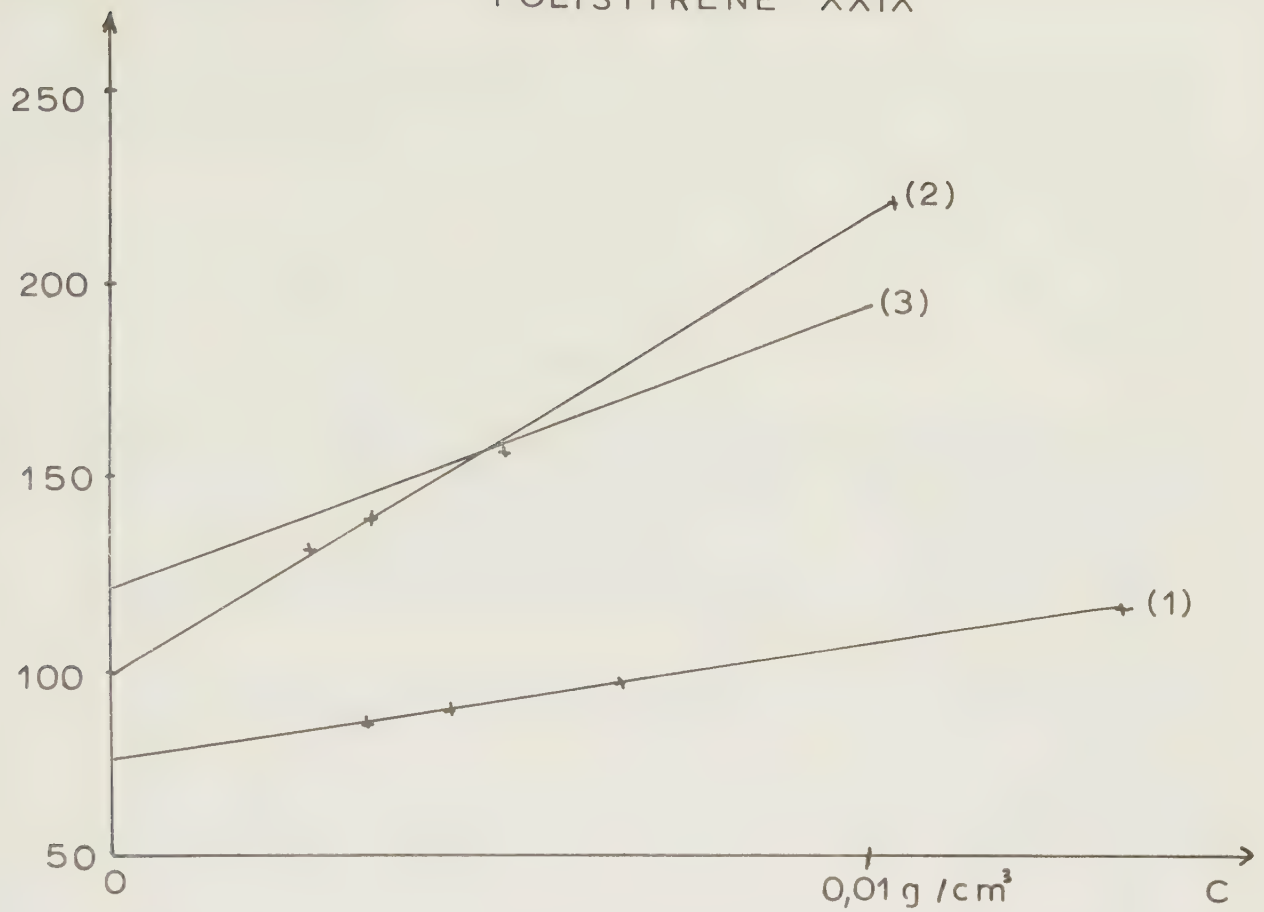
(1) ester méthylique — P.M. 930 000, $[\eta]$ = 174, k' = 0,52 — $k'[\eta]^2 = 15\,750$

(2) polymère sulfoné — $[\eta]$ = 230, k' = 0,92 — $k'[\eta]^2 = 51\,500$

(3) polymère fictif — P.M. 1 860 000, $[\eta]$ = 264, k' = 0,52 — $k'[\eta]^2 = 36\,200$

Fig 8

POLYSTYRENE XXIX

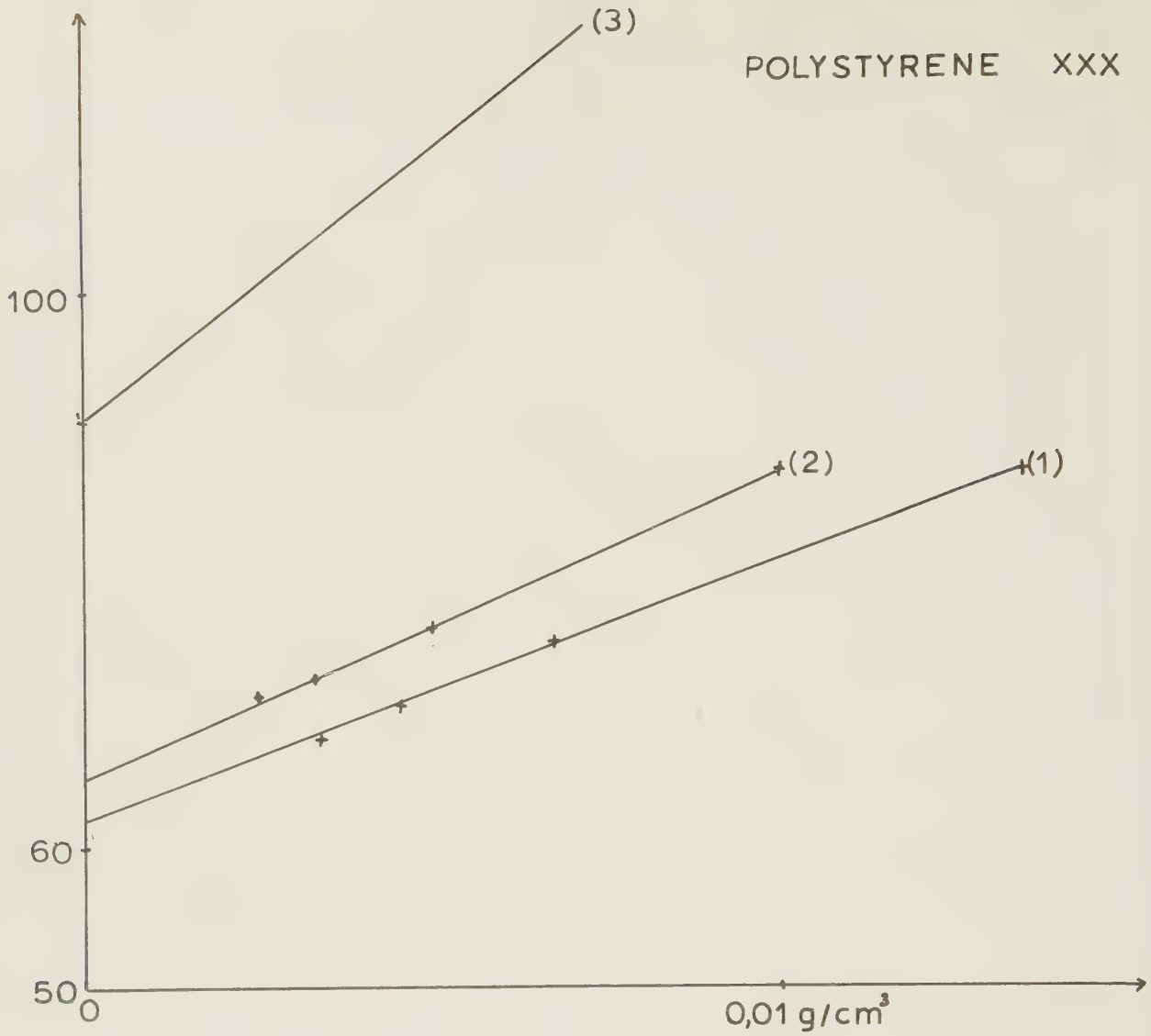


(1) ester méthylique — P.M. 251 000; $[\eta]$ = 76; k' = 0,52 — $k'[\eta]^2$ = 3020

(2) polymère sulfoné — $[\eta]$ = 95; k' = 1,39 — $k'[\eta]^2$ = 12 600

(3) polymère fictif — P.M. 502 000; $[\eta]$ = 120; k' = 0,52 — $k'[\eta]$ = 7 450

Fig 9



(1) ester méthylique — P.M. 178 000 ; $[\eta] = 62,2$; $k' = 0,475$; $k'[\eta]^2 = 1841$

(2) polystyrène monosulfoné — $[\eta] = 65,6$; $k' = 0,5$; $k'[\eta]^2 = 2150$

(3) polymère fictif — P.M. 356 000 ; $[\eta] = 91$; $k' = 0,475$; $k'[\eta]^2 = 3910$

Fig 10

A titre de comparaison, nous avons calculé l'équation des droites de viscosité des produits théoriques qui auraient le poids moléculaire double de celui des polymères XVI, XIX, XXIX et XXX.

Ces résultats sont reportés sur les figures 7, 8, 9 et 10.

4.1.2. Mesures conductimétriques

4.1.21. Remarques préliminaires

Nous avons observé dès les premières mesures que nos polystyrènes αω disulfoniques se comportaient comme des électrolytes faibles. Il était, par conséquent, difficile d'évaluer leur conductivité à concentration nulle par extrapolation ; tout au plus pouvons nous calculer des rapports entre les conductivités à diverses concentrations et pourrons nous en déduire des rapports entre les dissociations électrolytiques comme nous le verrons au paragraphe 4.2.5.

Dès lors la détermination rigoureuse de certaines grandeurs, comme la constante de la cellule de mesure, devient accessoire.

Nous avons mesuré, à titre de comparaison, par rapport au sel de sodium, la conductivité des acides polystyrène αω disulfoniques dans le toluène. Nous observons des résultats similaires avec le sel de sodium et l'acide libre.

Ces mesures ont été évidemment effectuées dans des domaines de concentrations voisins de ceux utilisés pour les viscosités.

4.1.22. Manipulations

- Appareil

Comme nous ne cherchons pas à déterminer des valeurs très précises pour des polymères qui sont assez polydispersés, nous avons pu nous contenter d'un pont de mesure universel PHILIPS, permettant la mesure de résistances jusqu'à 10^7 ohms. Ce pont n'est pas muni d'une compensation de capacité ; cependant, s'il est réglé à une faible sensibilité, on peut repérer le point d'équilibre avec une précision de 5 à 10 %, lorsqu'il est alimenté par une source extérieure de 7,5 volts et de 1000 herz.

La cellule de mesure est une cellule standard PHILIPS à électrodes de platine.

Les mesures sont effectuées à température constante dans un bain d'huile de paraffine thermostaté à 25° C.

Tous les conducteurs électriques sont blindés et reliés à la terre, de même que le pont de mesure, qui de plus repose sur un isolant.

- Constante de la cellule

Nous avons déterminé une valeur de cette constante dans l'eau puisque nous ne disposons de solutions étalons que dans ce solvant. Nous ne savons pas si elle est valable dans le toluène.

Nous étalonnons la cellule grâce à des solutions titrées de KCl, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} molaires dans l'eau. A l'aide des valeurs des conductances spécifiques de solution standard de KCl mentionnées par LINGUANE (46) et par les INTERNATIONAL CRITICAL TABLES (47), nous déduisons la constante de la cellule, pour une résistance équivalente à celle mesurée pour nos produits dans les solvants organiques.

D'après LINGUANE (46), nous avons

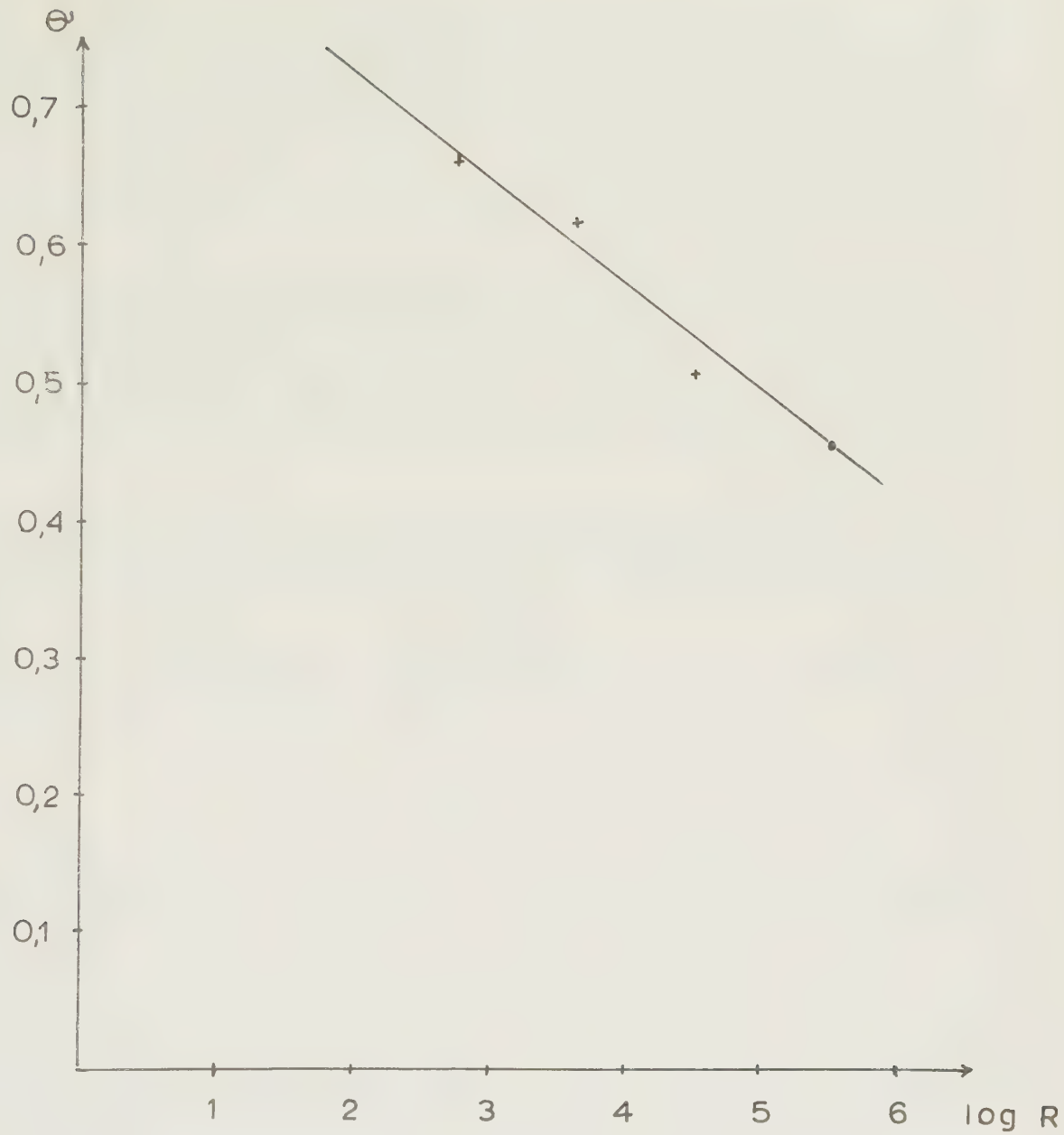
$$\Theta = \varkappa R$$

où Θ est la constante de la cellule
$\varkappa$ la conductance spécifique de la solution standard de KCl
R la résistance mesurée de la cellule.

Nous avons fait deux séries de mesures de la résistance de la cellule avec 2 platinages différents ; nous obtenons les valeurs moyennes suivantes :

TABLEAU XVIII

Concentrations en KCl	10^{-2} mole/l	10^{-3} mole/l	10^{-4} mole/l
Résistance moyenne obtenue pour le 1° platinage (en ohms)	472	4 180	34 000
Résistance moyenne obtenue pour le 2° platinage	467	4 220	33 800
Valeur retenue	∿ 470	4 200	∿ 34 000
$\varkappa$ ohm^{-1} cm^{-1}	$1,413.10^{-3}$	$1,47.10^{-4}$	$1,49.10^{-5}$
Θ moyen	0,665	0,618	0,51



DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE LA CELLULE

Fig 17

Nous obtenons trois points mal alignés (voir figure 17). Si nous représentons θ en fonction du logarithme de la résistance mesurée et si nous extrapolons à une résistance de $3,5.10^5$ ohms nous admettrons une valeur voisine de

$$\theta \simeq 0,46$$

- Mode opératoire

La mesure est effectuée dans un becher plongé dans le bain d'huile de paraffine. L'électrode de platine est platinée fraîchement pour chaque série de mesures. En effet, si nous laissons séjourner l'électrode platinée dans la solution de polymère pendant plus de dix minutes, nous constatons une variation continue de la résistance mesurée. Il se produit donc un net phénomène d'absorption sur la surface du platine platiné.

Pour donner un ordre de grandeur de ces variations au cours du temps, nous avons noté les mesures suivantes pour un même échantillon

TABLEAU XIX

mesure initiale	$4,9\ 10^5$ ohms
après 10 minutes	$4,8\ 10^5$
après 30 "	$3,8\ 10^5$
après 2 heures 30'	$2,9\ 10^5$

Pendant trois minutes, nous faisons, pour une concentration donnée, une mesure toutes les trente secondes puis nous calculons la moyenne des résultats. Après cette série d'opérations, nous contrôlons la conductivité d'une solution étalon de KCl dans l'eau en ayant nettoyé au préalable l'électrode avec du T.H.F. sec. Cette dernière valeur n'a pas été affectée par l'adsorption de polymère au bout de trois minutes.

Ensuite, l'électrode est déplatinée à l'eau régale, rincée à l'eau distillée, à la potasse diluée, à nouveau à l'eau distillée, replatinée pendant 4 minutes sous 1 volt et 0,001 ampère dans une solution d'acide chlorhydrique N/100, contenant du $PtCl_4$ à 1 g/100 cm^3 et du $Pb(CH_3COO)_2$ à 0,01 g/100 cm^3. Elle est ensuite rincée à la potasse diluée puis à l'eau distillée, enfin au T.H.F. sec. On évite de la laisser sécher avant de l'introduire dans une nouvelle solution. Cette méthode est une adaptation d'un procédé indiqué par CHARLOT (48).

Pour éviter les inconvénients dûs à l'absorption du polystyrène sur l'électrode platinée, nous avons envisagé une étude sans platinage. Dans ce cas, les mesures ne sont pas reproductibles. La résistance opposée par la cellule est bien trop grande.

Il faut donc bien platiner l'électrode, d'autant plus que d'après CHARLOT (48) le facteur de rugosité du platine platiné est de plusieurs centaines.

Pour illustrer ces faits, nous donnerons ici les valeurs mesurées pour les résistances d'une solution de KCl $N/10^{-4}$ avec une électrode non platinée :

$3,15.10^4$, $3,24.10^4$, $3,30.10^4$, $3,15.10^4$, $3,10.10^4$

Valeur stable avec une électrode platinée : $3,4.10^4$.

D'autre part, pour chaque concentration de polymère, nous avons procédé à deux séries de mesures avec un platinage différent, puis nous avons fait la moyenne des mesures de manière à compenser les effets d'un éventuel défaut de platinage.

A titre d'exemple, nour reportons au tableau XX les valeurs mesurées pour le sel de sodium du polymère XVI

TABLEAU XX

Concentrations en g/cm^3	$1,99.10^{-3}$	$4,114.10^{-3}$	$9,72.10^{-3}$	$19,8.10^{-3}$	$30,26.10^{-3}$
Résistance (ohms) 1° platinage	$4,8.10^5$	$4,5.10^5$	$5,2.10^5$	$5,1.10^5$	$5,3.10^5$
Résistance (ohms) 2° platinage	$4,6.10^5$	$4,5.10^5$	$4,7.10^5$	$5,1.10^5$	$5,2.10^5$

4.1.23. Résultats

Si nous exprimons la concentration en moles par cm^3, nous pouvons calculer la conductivité Λ de la solution de la manière suivante :

$$\Lambda = \frac{\Theta}{Rc}$$

où Λ est la conductivité ; R la résistance mesurée ; c la concentration en $mole/cm^3$; Θ la constante de la cellule.

Les résultats de nos mesures sont rassemblés dans les huit tableaux ci-dessous et représentés sur les figures 11,12, 13 et 14.

Polymère XVI

Sel de sodium de l'acide polystyrène αω disulfonique

TABLEAU XXI

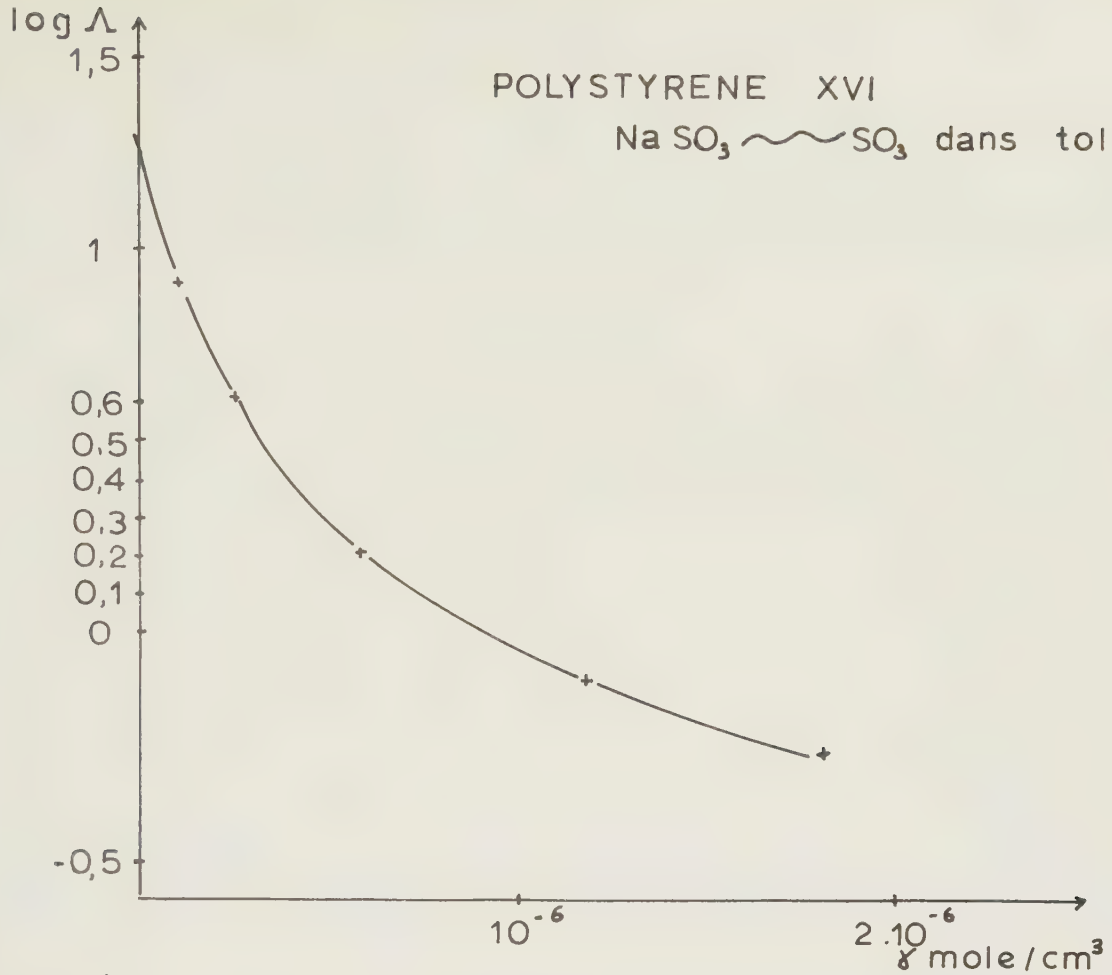
conc.g/cm^3	conc.mole/cm^3	résistance	Λ	log Λ
0,00199	1,19 10^{-7}	4,7 10^5 ohms	8,22	0,915
0,004114	2,46 "	4,5 "	4,16	0,619
0,[illegible]9 2	5,82 "	4,9 "	1,61	0,207
0,0198	11,85 "	5,1 "	0,68	- 0,187
0,03026	18,15 "	5,2 "	0,49	- 0,31
0,04116	mesure impossible pour cette concentration car il se forme une gelée importante dans le milieu.			

Polystyrène XVI

Acide sulfonique pur

TABLEAU XXII

conc.g/cm^3	conc.mole/cm^3	résistance	Λ	log Λ
0,001916	1,148 10^{-7}	5,9 10^5 ohms	6,8	0,8325
0,004126	2,47 "	5,8 "	3,21	0,506
0,01028	6,16 "	5,4 "	1,38	0,1[illegible]
0,02005	12,03 "	4,3 "	0,89	- 0,051
0,03036	18,18 "	3,6 "	0,7	- 0,151
0,04027	24,1 "	2,7 "	0,7	- 0,151


log Λ
1,5
1
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
-0,5
POLYSTYRENE XVI
Na SO3 ~~ SO3 dans toluène
10-6
2.10-6
mole/cm3

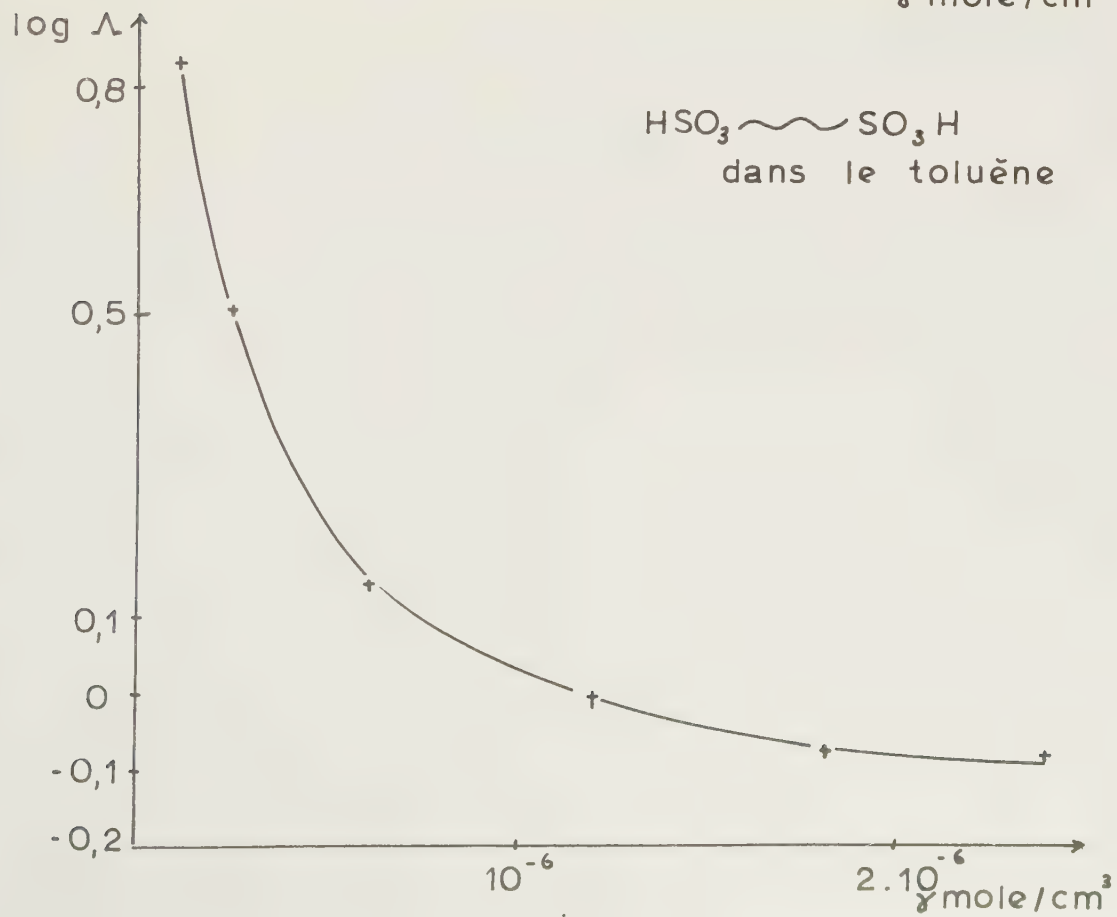

log Λ
0,8
0,5
0,1
0
-0,1
-0,2
HSO3 ~~ SO3H
dans le toluène
10-6
2.10-6
mole/cm3

Fig 11

Polymère XIX

Sel de sodium de l'acide polystyrène αω disulfonique

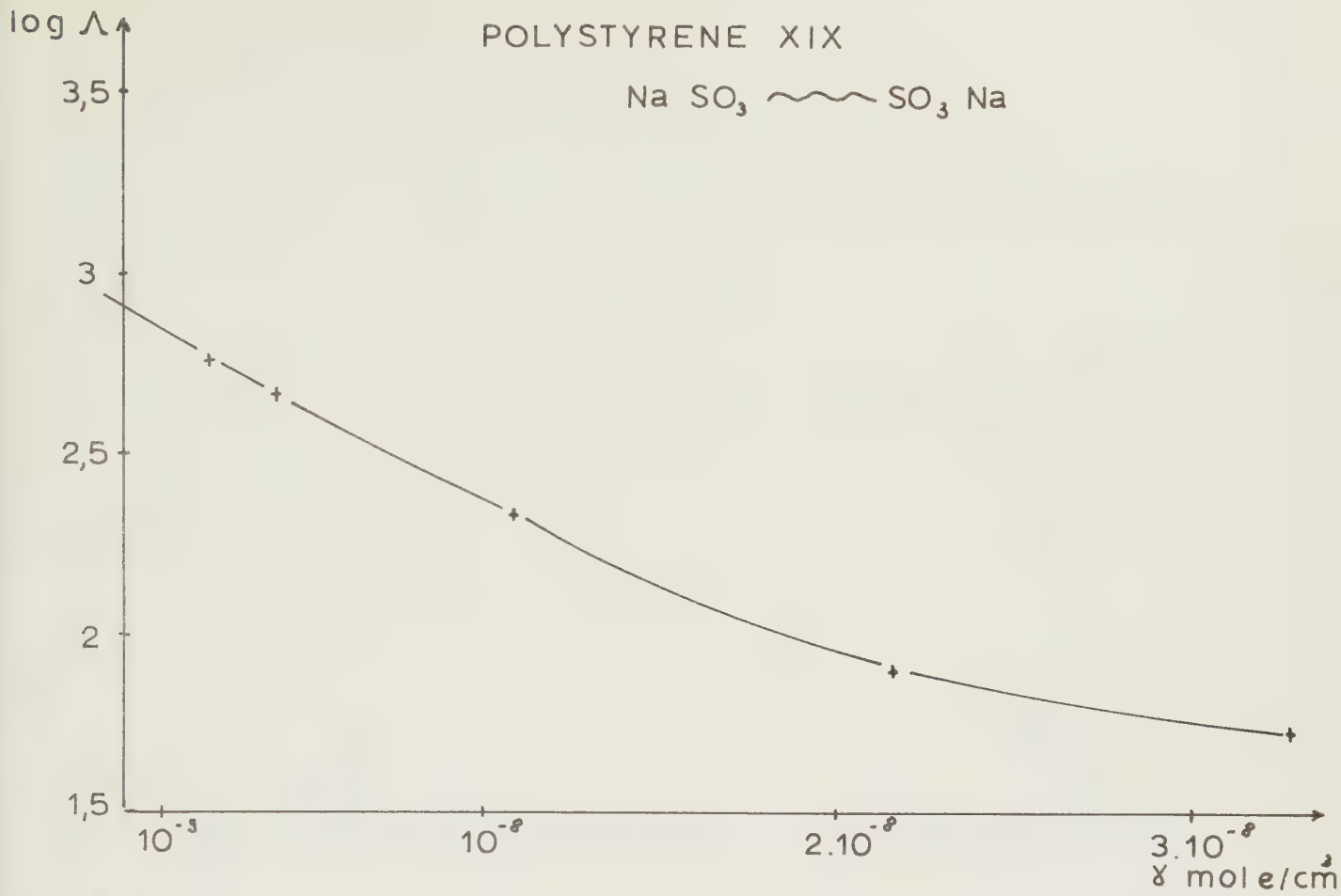
TABLEAU XXIII

conc.g/cm^3	conc.mole/cm^3	résistance	Λ	log Λ
0,00219	2,36 10^{-9}	3,4 10^5	574	2,759
0,003936	4,22 "	2,3 "	473	2,675
0,01016	10,9 "	1,9 "	222	2,346
0,02009	21,6 "(gel)	2,7 "	79	1,898
0,0305	32,8 "(gel)	2,7 "	54	1,732
0,04011	43,2 "(gel)	2,7 "	39,4	1,595

Acide polystyrène αω disulfonique pur

TABLEAU XXIV

conc.g/cm^3	conc.mole/cm^3	résistance	Λ	log Λ
0,00213	2,29 10^{-9}	3,7 10^5	542	2,734
0,0041	4,4 "	3,2 "	327	2,515
0,01003	10,8 "	3,1 "	137	2,137
0,01997	21,4 "	2,8 "	77	1,8865
0,03015	32,6 "	2,8 "	50,4	1,702
0,04005	43,1 "	2,4 "	44,5	1,648


log Λ
POLYSTYRENE XIX
Na SO3 ~~~ SO3 Na
3,5
3
2,5
2
1,5
10-3
10-2
2.10-2
3.10-2
γ mole/cm3

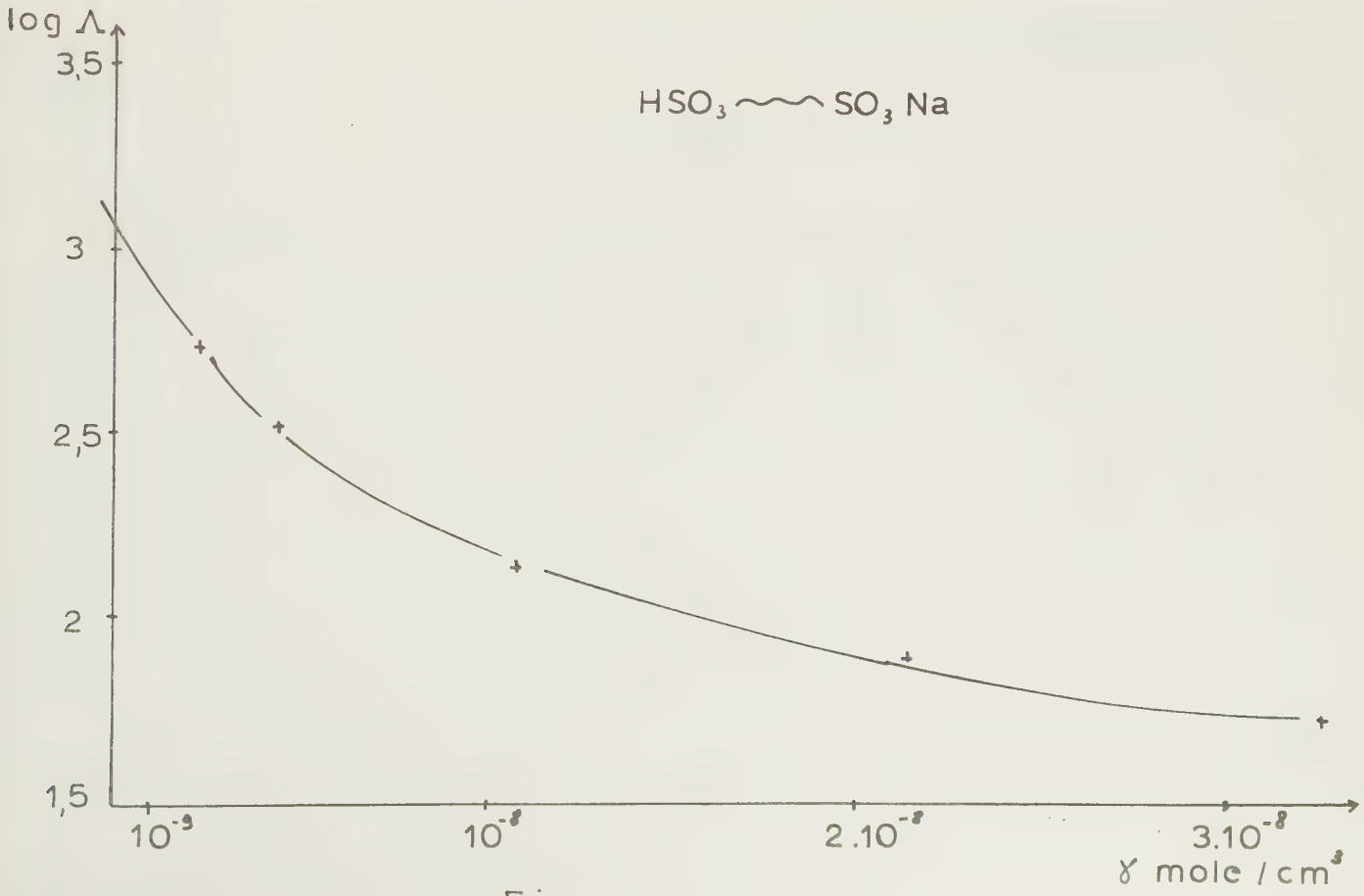

log Λ
HSO3 ~~~ SO3 Na
3,5
3
2,5
2
1,5
10-3
10-2
2.10-2
3.10-2
γ mole / cm3

Fig 12

Polymère XXIX

Sel de sodium de l'acide polystyrène αω disulfonique

TABLEAU XXV

conc.g/cm^3	conc.mole/cm^3	résistance	Λ	log Λ
0,00215	0,86 10^{-8}	4,5 10^5	119	2,0755
0,00409	1,63 10^{-8}	3,9 "	72,5	1,86
0,00992	3,95 "	3,8 "	30,6	1,486
0,02006	8.0 "	3,6 "	16	1,204
0,03043	12,1 "	3,1 "	12,3	1,09
0,04017	16 "	2,9 "	9,9	0,995

Acide polystyrène αω disulfonique pur

TABLEAU XXVI

conc.g/cm^3	conc.mole/cm^3	résistance	Λ	log Λ
0,00197	0,785 10^{-8}	4,1 10^5	143	2,155
0,004008	1,595 "	3,6 "	80	1,903
0,00993	3,95 "	3,3 "	35,3	1 548
0,01999	7,97 "	3,1 "	18,6	1,269
0,02959	11,8 "	2,9 "	13,4	1,127
0,04003	15,94 "	2,8 "	10,3	1,013

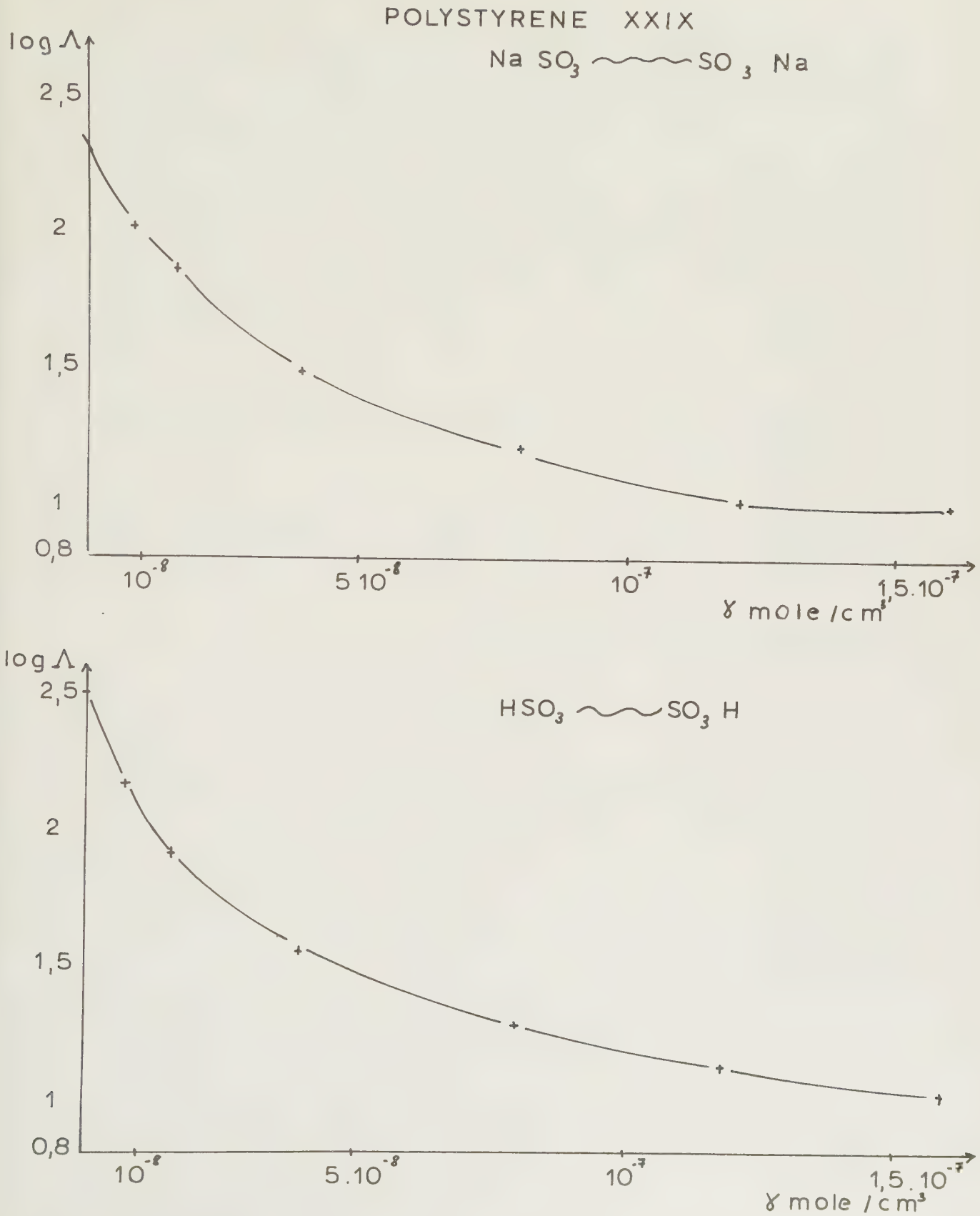

POLYSTYRENE XXIX
Na SO3 ~~~ SO3 Na
log Λ
2,5
2
1,5
1
0,8
10-8
5 10-8
10-7
1,5.10-7
γ mole / cm3
log Λ
2,5
2
1,5
1
0,8
HSO3 ~~~ SO3 H
10-8
5.10-8
10-7
1,5.10-7
γ mole / cm3

Fig 13

Polymère XXX

Sel de sodium de l'acide polystyrène monosulfonique

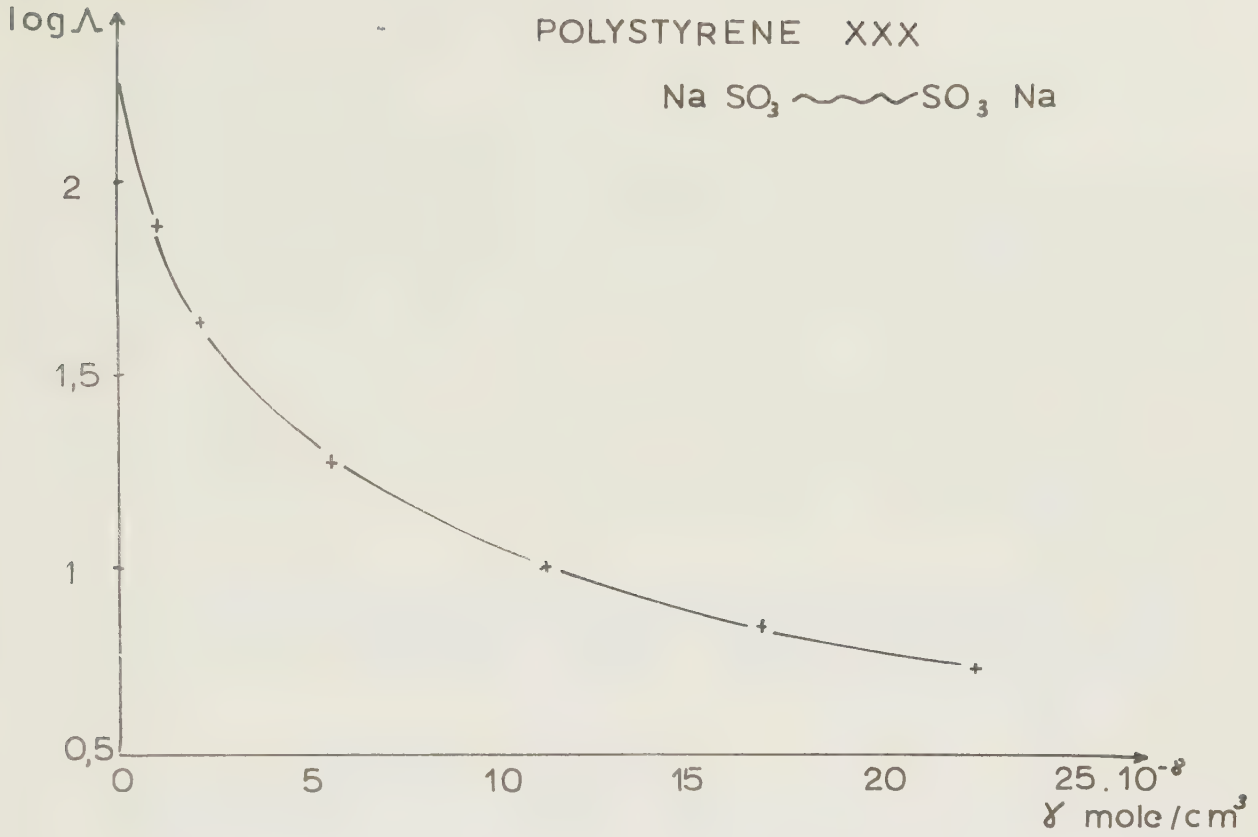
TABLEAU XXVII

conc.g/cm^3	conc.mole/cm^3	résistance	Λ	log Λ
0,00197	1,1 10^{-8}	5,3 10^5	79	1,897
0,00398	2,24 "	4,7 "	43,7	1,64
0,00998	5,6 "	4,3 "	19,2	1,283
0,02001	11,25 "	4,0 "	10,2	1,0086
0,02999	16,86 "	3,9 "	7	0,845
0,04009	22,5 "	3,8 "	5,4	0,732

Acide polystyrène monosulfonique pur

TABLEAU XXVIII

conc.g/cm^3	conc.mole/cm^3	résistance	Λ	log Λ
0,00198	1,1 10^{-8}	3,1 10^5	135	2,13
0,00407	2,28 "	2,5 10^5	80,7	1,907
0,00999	5,62 "	2,1 "	39	1,591
0,0201	11,3 "	1,7 "	24	1,38
0,03011	16,9 "	1,5 "	18,1	1,257
0,04014	22,6 "	1,4 "	14,5	1,161


log Λ
POLYSTYRENE XXX
Na SO3 ~~~ SO3 Na
2
1,5
1
0,5
0
5
10
15
20
25.10-8
γ mole/cm3

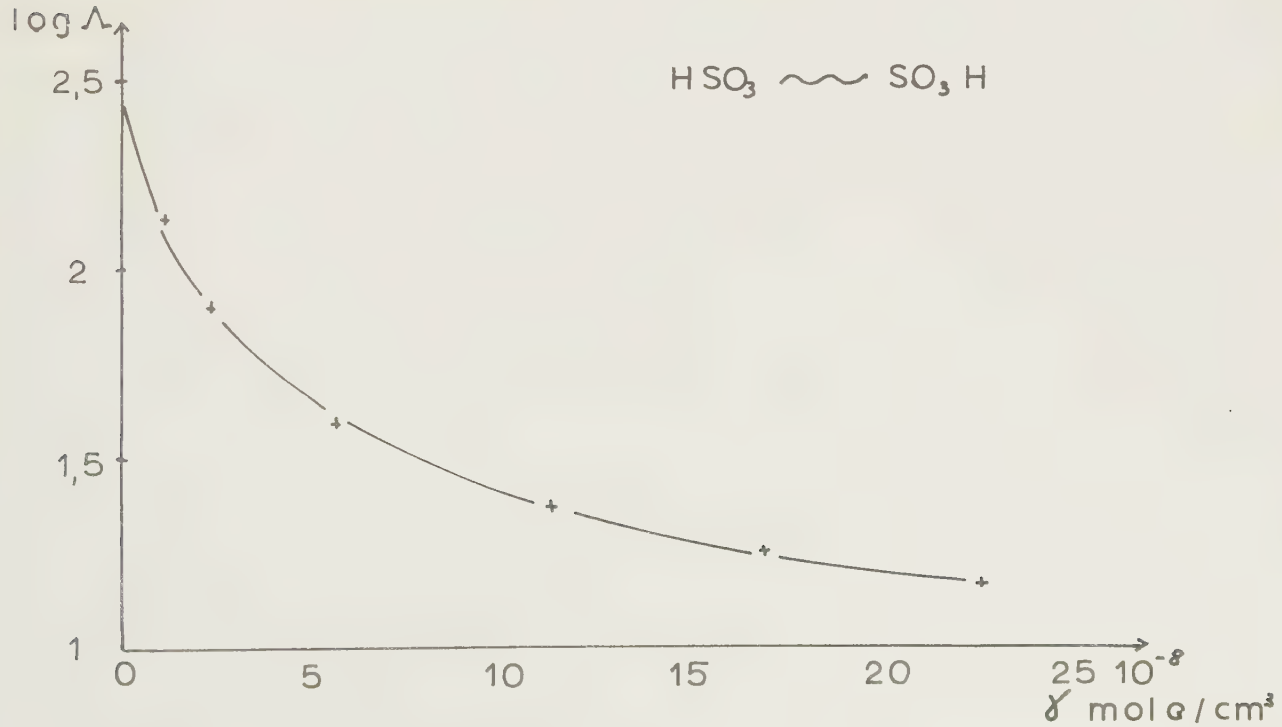

log Λ
HSO3 ~~ SO3 H
2,5
2
1,5
1
0
5
10
15
20
25 10-8
γ mole/cm3

Fig 14

Remarques

Dans le cas des polymères XVI et XIX, nous remarquons la formation d'une gelée dans les solutions concentrées de sulfonate de sodium. Cependant, si pour le produit XVI ce phénomène peut être entièrement attribué à l'association, il n'en va pas de même pour le polymère XIX où le très grand poids moléculaire (930 000) doit intervenir ; en effet nous n'observons pas de gel pour le produit XXIX qui est intermédiaire entre les XVI et XIX.

Il faut donc penser qu'il se forme une gelée ou un gel séparé s'il y a beaucoup de sulfonates ; si leur concentration est faible, mais le D.P. grand, nous observons le même effet parce que la viscosité est considérable.

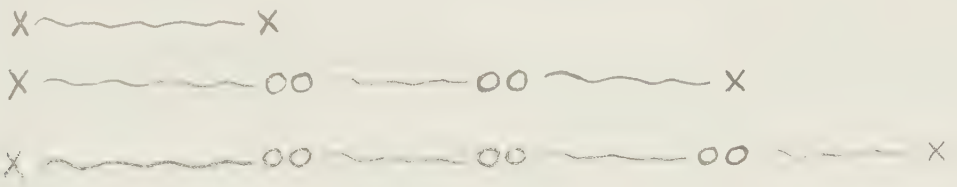
Le fait le plus saillant dans cette série de mesures est que la résistance de la solution varie très peu en comparaison de la concentration, preuve que le toluène n'est pas suffisamment solvatant pour détruire les associations.

Pour nous assurer de la validité de ces résultats, nous avons effectué une série de mesures en dissolvant l'ester méthylique du polystyrène XVI dans du toluène aux mêmes concentrations pratiquées précédemment. La résistance de ces solutions ne varie pas et reste égale à celle du toluène pur soit 7.10^5 ohms.

4.2. INTERPRETATION

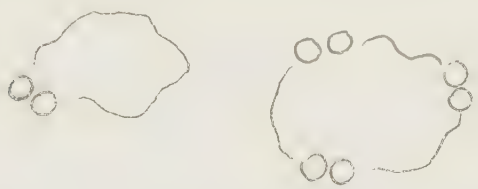
4.2.1. Expression des équilibres

Nous considérons que dans une solution renfermant nos polystyrènes αω disulfoniques, nous avons en présence une série de séquences comportant, les unes, une chaîne macromoléculaire, d'autres deux chaînes et ainsi de suite jusqu'à i chaînes.



Nous devrions également tenir compte de la cyclisation possible entre deux extrémités d'une même chaîne. En fait elle est assez faible pour qu'on puisse la négliger (voir paragraphe 4.2.4.).

Nous aurions ainsi également des formes telles que



Si nous représentons par L_1, L_2, ... L_i ces diverses séquences et par l_1, l_2, ... l_i leur concentration en moles/cm^3, nous pouvons écrire la série d'équations d'équilibre suivante :

$$(1) \quad 2\,L_1 \rightleftharpoons L_2 \qquad \text{avec} \quad \frac{l_1^{\,2}}{l_2} = K_2$$

$$(2) \quad L_2 + L_1 \rightleftharpoons L_3 \quad \text{avec} \quad \frac{l_1 l_2}{l_3} = K'_3$$

$$(3) \quad 3\,L_1 \rightleftharpoons L_3 \qquad \text{avec} \quad \frac{l_1^{\,3}}{l_3} = K_3$$

de ces trois équations on tire :

$$K'_3 = \frac{l_1}{l_3} \cdot \frac{l_1^{\,2}}{K_2} = \frac{K_3}{K_2}$$

Or, nous pouvons considérer que K_2 et K'_3 étant des constantes d'addition d'une seule séquence sur une autre, sont peu différentes ; d'où :

$$K_3 = K'^2_2$$

et la formule de récurrence :

$$K_i = K_2^{i-1} \qquad (4)$$

4.2.2. Concentrations

Si nous dissolvons γ moles de polymères dans un cm^3 et si $l_1, l_2, \ldots l_i$ sont les concentrations molaires des diverses espèces de séquences à l'équilibre ; nous aurons :

$$\gamma = l_1 + 2l_2 + 3l_3 + \ldots \qquad (5)$$

soit, d'après (1), (2), (3) et (4)

$$\gamma = l_1 + 2\frac{l_1^2}{K_2} + \ldots\ldots + i\frac{l_1^i}{K_2} + \ldots$$

$$\gamma = l_1 (1 + 2\, l_1/K_2 + \ldots\ldots + i\, l_1^{i-1}/K_2^{i-1} + \ldots)$$

soit $$\gamma = l_1/(1 - l_1/K_2)^2 \qquad (6)$$

4.2.3. Expression de la viscosité

Nous avons la formule générale de la viscosité :

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c$$

où c est la concentration en grammes par cm^3

On en déduit :

$$\eta_{sp} = [\eta]\gamma M + k'[\eta]^2 \gamma^2 M^2$$

où
- γ est la concentration en moles par cm^3
- M est la masse moléculaire
- k' est la constante de HUGGINS

Dans notre milieu contenant des séquences de poids moléculaire M, 2M, ... i M, cette expression devient :

$$\eta_{sp} = \sum_i M \ldots + k' \sum_{i,j} \alpha_i \alpha_j n_i (n_j) \qquad (7)$$

- k' est la constante de HUGGINS de la séquence de poids moléculaire M c'est à dire celle du prélèvement ou de l'ester méthylique de l'acide polystyrène αω disulfonique

- $\alpha_i = il_i/\gamma$

Calculons les deux premiers termes de la série :

$$\gamma M (n_1) \alpha_1 = \gamma M \frac{l_1}{\ldots} \alpha_1$$

or, $(n_1) = KM^{\alpha}$ (relation de Mark Houwink)

où K = $3{,}45.10^{-2}$ (défini, de même que α par MUKHERJEA et REMPP (8)
et M est la masse moléculaire du méthylester de l'acide polystyrène ... disulfonique
α = 0,62

d'où $$\gamma M (n_1) \alpha_1 = l_1 KM^{\alpha + 1}$$

$$\gamma M (n_2) \alpha_2 = 2 \frac{\ldots}{\gamma} K (2M)^{\alpha} \gamma M$$

$$= 2^{\alpha + 1} l_1 \frac{l_1}{K_2} KM^{\alpha + 1}$$

d'où $\gamma M \ldots = \ldots M^{\ldots} \ldots (l_1/K_2)^{i-1} \ldots i^{\alpha+1} e^{(i-1)} \left| \ln \frac{l_1}{\ldots} \right| du$

$$\text{or} \sum_{i=1}^{\infty} i^{\alpha+1} (l_1/K_2)^{i-1} = \int_1 i^{\alpha+1} (l_1/K_2)^{i-1} \, di = \int_1^{\infty} i^{\alpha+1} e^{(i-1)\left|\ln l_1/K_2\right|} di$$

$$= \frac{\Gamma \{ \alpha + 2 \}}{\frac{l_1}{K_2} \left| \ln \frac{l_1}{K_2} \right|^{\alpha+2}}$$

$$\text{soit } \gamma \; M \sum_{i=1}^{\infty} \alpha_i \left(n_i\right) = KM^{\alpha+1} K_2 \frac{\Gamma \{ \alpha + 2 \}}{\left| \ln \frac{l_1}{K_2} \right|^{\alpha+2}}$$

$$\text{et } n_{sp} = K_2 KM^{\alpha+1} \frac{\Gamma \{ \alpha + 2 \}}{\left| \ln \frac{l_1}{K_2} \right|^{\alpha+2}} + K_2^2 \, k' \, K^2 M^{2\alpha+2} \left[\frac{\Gamma \{ \alpha + 2 \}}{\left| \ln \frac{l_1}{K_2} \right|^{\alpha+2}} \right]^2 \qquad (8)$$

Nous obtenons ainsi entre (6) et (8) un système d'équations à deux inconnues l_1 et K_2 que nous résolvons graphiquement en donnant au rapport l_1 / K_2 une série de valeurs comprises entre 0 et 1 puis en déduisant les valeurs correspondantes de l_1 dans (6) et (8) qu'on représente en fonction de l_1 / K_2.

L'intersection des deux courbes obtenues nous donnera la solution du système.

Nous obtenons pour nos trois polystyrènes les résultats suivants:

- Polystyrène XVI

TABLEAU XXIX

conc.mole cm^3	n sp	l_1/K_2	l_1/γ en %	l_1	K_2
$1,135\ 10^{-6}$	0,855	0,65	13 %	$1,5\ 10^{-7}$	$2,4\ 10^{-7}$
5,68 "	0,29	0,5	25 %	$1,4\ 10^{-7}$	2,8 "
3,78 "	0,16	0,4	36 %	1,35 "	3,3 "
2,83 "	0,11	0,35	40 %	1,15 "	3,3 "

Valeur moyenne de K_2 : 3.10^{-7}

- Polystyrène XIX

TABLEAU XXX

conc.mole/cm^3	n sp	l_1/K_2	l_1/γ en %	l_1	K_2
$4,32\ 10^{-9}$	1,76	0,4	37	$1,6\ 10^{-9}$	$4\ 10^{-9}$
2,16 "	0,66	0,36	38	0,82 "	2,2 "
1,44 "	0,40	0,325	46	0,66 "	2 "
1,08 "	0,28	0,28	51	0,55 "	2 "

Valeur moyenne pour K_2 : 2.10^{-9}

- Polystyrène XXIX

TABLEAU XXXI

conc.mole/cm^3	n sp	l_1/K_2	l_1/γ	l_1	K_2
$4,09\ 10^{-8}$	3,30	0,59	17 %	$0,7\ 10^{-8}$	$1,2\ 10^{-8}$
2,045 "	0,80	0,36	41,5 %	0,85 "	2,36 "
1,36 "	0,48	0,33	45 %	0,61 "	1,85 "
1,022 "	0,34	0,32	46 %	0,47 "	1,47 "

Valeur moyenne pour K_2 : $1,9.10^{-8}$

Remarques

Nous observons une certaine disparité pour les valeurs de K_2 pour les points correspondant aux concentrations les plus élevées. Cependant les ordres de grandeur sont toujours valables car nous avons manipulé des polymères tout de même assez polydispersés.

Un fait qui prouve le bien fondé de notre hypothèse est l'augmentation régulière du rapport l_1/γ au fur et à mesure de la dilution. Nous observons également une stabilité relative de la valeur de l_1 en fonction de la concentration, fonction représentée, d'ailleurs, sur la figure 15 pour permettre une interpolation avec les concentrations des conductivités.

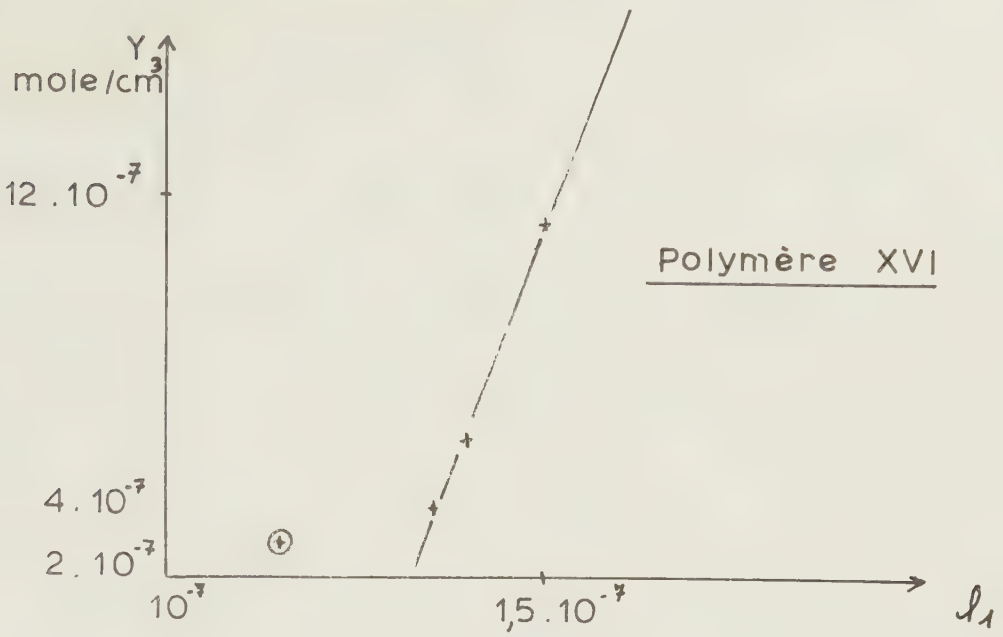
4.2.4. Cyclisation

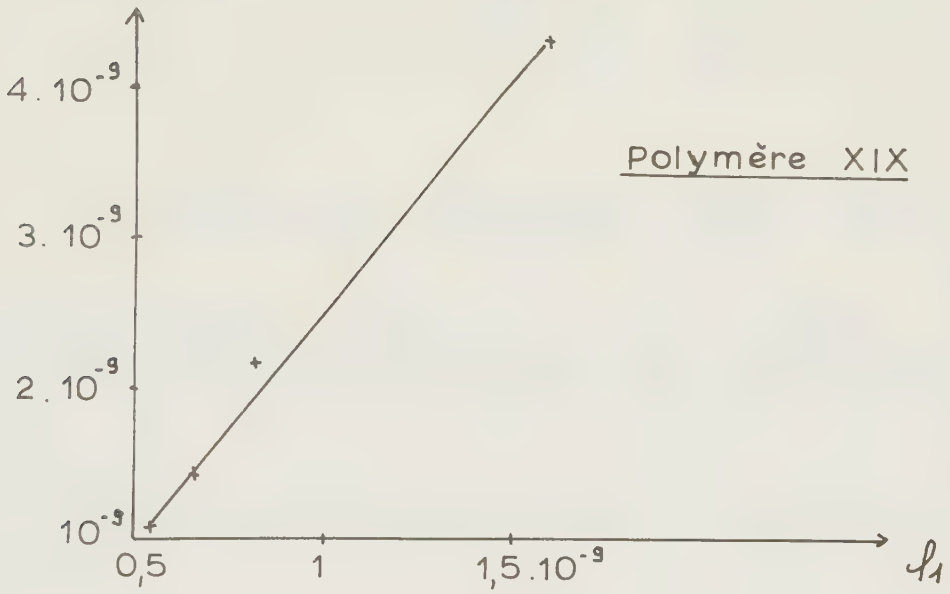
Nous avons négligé la cyclisation dans nos calculs. Connaissant une valeur approchée de K_2, nous pouvons justifier cette approximation.

Si nous écrivons la loi d'action de masse pour l'équilibre entre 2 groupes sulfonates portés par deux macromolécules différentes et leur associat ; nous avons

$$l_1^2 = K_2\ l_1$$

VARIATION DE ℓ_1 EN FONCTION DE γ





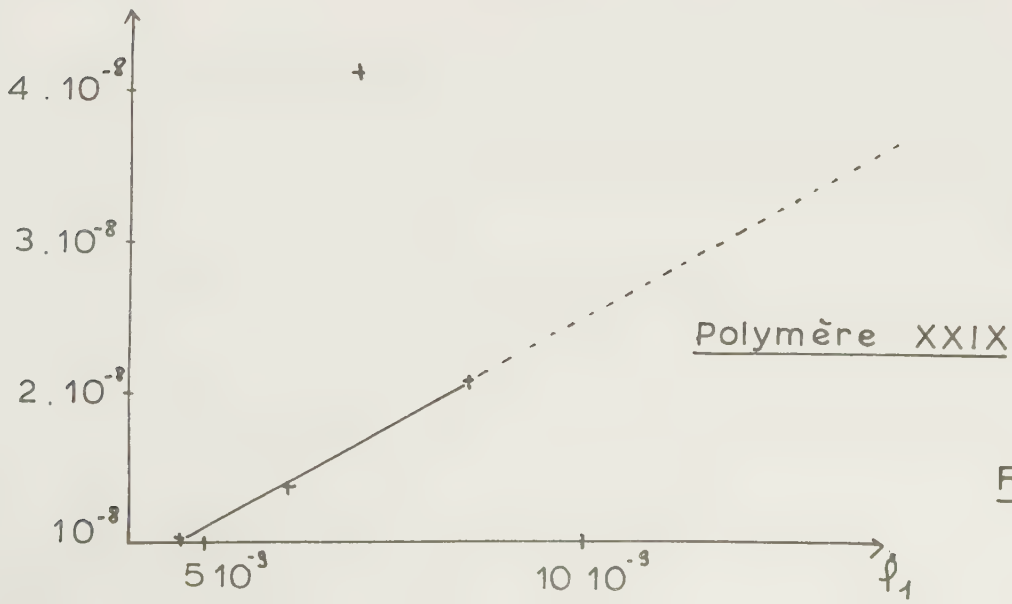


Fig 15

$$\text{Soit} \qquad 2 \ln l_1 - \ln l_2 = \Delta H \Big|_{\text{monomère}}^{\text{dimère}} - T \Delta S_1 \Big|_{\text{monomère}}^{\text{dimère}}$$

où ΔH est l'enthalpie et ΔS_1 l'entropie de la réaction d'association, soit

$$K_2 = e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S_1}{R}}$$

Et dans le cas où les deux groupes $SO_3 Na$ sont placés en α et ω sur une même molécule, nous aurons une constante K telle que :

$$K = e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S_1}{R} + \frac{\Delta S_c}{R}} = K_2 \, e^{\frac{\Delta S_c}{R}} \qquad (9)$$

où ΔS_c est l'entropie supplémentaire due à la cyclisation

D'après la théorie de KUHN (49), (50), la probabilité pour qu'une macromolécule se cyclise et soit donc caractérisée par une distance tête-queue inférieure ou égale à une longueur ε est, dans un solvant Θ :

$$P = \int_0^{\varepsilon} \left(\frac{3}{2 \pi NA^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3 \varepsilon^2}{2 NA^2}} 4 \pi \varepsilon^2 \, d\varepsilon \qquad (10)$$

où : - A est la longueur de l'élément statistique de KUHN
- ε est l'épaisseur de l'enveloppe sphérique qui contient les extrémités de la chaîne
- N est le nombre d'éléments statistiques de la chaîne.

Quand ε devient très petit, de l'ordre de 1,5 Å, on admet que le volume renfermant les extrémités de la chaîne peut être assimilé à un cube d'arête ε et la probabilité devient :

$$P = \left(\frac{3}{2 \pi} \right)^{3/2} \left(\frac{\varepsilon}{A} \right)^3 \left(\frac{1}{N} \right)^{3/2}$$

et dans un bon solvant

$$r = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \left(\frac{\varepsilon}{A}\right)^{3} \left(\frac{1}{N}\right)^{3\mu/2}$$

où μ dépend du couple polymère - solvant.

Comme notre calcul n'est qu'une approximation, nous négligeons le facteur ε

En prenant pour les valeurs littérales

$\varepsilon = 1,5$ Å

$A \simeq 15$ Å (longueur de l'élément statistique)

N : 32 (1 élément statistique = 5 motifs monomères)

Nous obtenons dans le cas du polystyrène XVI de poids moléculaire 16 700

$$P = 1,84.10^{-6}$$

Or, l'entropie de cyclisation est telle que :

$$\Delta S_c = - R \ln (P)$$

Ce dernier terme est visiblement négatif car Δ S entre la cyclisation et la dimérisation est négative.

Considérons une macromolécule en solution. Dans le volume V qu'elle occupe, il y a deux groupes SO_3 Na, qui sont associés dans 100 δ cas sur 100, c'est à dire que dans 100 δ % des cas la molécule est cyclisée.

Si l'on veut bien assimiler V au volume équivalent hydrodynamique défini par FLORY (51), la loi d'action de masse s'écrit :

$$\frac{\left(\frac{2-\delta}{V N}\right)^2}{\frac{\delta}{V N}} = K_2 \, e^{\frac{\Delta S_c}{R}} \qquad (12)$$

où N est le nombre d'AVOGADRO

$$V = 4/3\ \pi\ r^3 = \frac{4\ \pi\ (\eta)_{\infty}}{3\ \Phi\ 6^{3/2}}\ .\ 10^{-6} \qquad (13)$$

où - r est le rayon de giration
- (η) est la viscosité intrinsèque
- M est la masse moléculaire
- Φ est une fonction indépendante de la nature du solvant et du polymère, $\Phi = 2.10^{23}$ C.G.S.

On trouve pour le polystyrène XVI

$$V = 3{,}5.10^{-19}\ cm^3$$

L'équation (12) devient :

$$\frac{(2 - \delta)^2}{\delta}\ .\ \frac{1}{V\ N} = \frac{K_2}{1{,}84.10^{-6}}$$

soit :

$$\frac{(2 - \delta)^2}{\delta} = 3{,}4.10^4$$

D'où, δ , la proportion de chaînes cyclisées est très faible, et nous nous estimons en droit de n'en point tenir compte dans notre calcul du paragraphe 4.2.1.

Remarquons que ce calcul ne peut servir qu'à nous orienter, essentiellement à cause de l'incertitude qui règne sur V.

4.2.5. Conductivité

Si nous reprenons les séquences L_1, L_2, ... L_i que nous avons déjà considérées pour l'interprétation des viscosités, nous pouvons envisager l'existence de deux sortes de dissociations électrolytiques :

- une dissociation correspondant aux extrémités libres des chaînons
- une dissociation correspondant aux charnières de nos séquences

En représentant respectivement par α_1 et α_2 les taux d'ionisation correspondants, nous pouvons écrire :

$$\frac{\Lambda}{\Lambda o} = 2\alpha_1 \frac{l_1}{\gamma} + 2\alpha_1 \frac{l_2}{\gamma} + \ldots + 2\alpha_1 \frac{l_i}{\gamma}$$

$$+ \alpha_2 \frac{l_2}{\gamma} + \ldots + \alpha_2 (i-1) \frac{l_i}{\gamma}$$

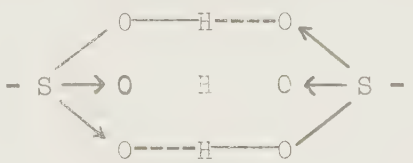
soit $$\gamma \frac{\Lambda}{\Lambda o} = (2\alpha_1 - \alpha_2) \sum_1^\infty l_i + \alpha_2 \sum_1^\infty l_i \qquad (14)$$

Mais nous remarquons, d'une part, sur les tableaux XXI, XXIII, XXV que la résistance des solutions varie très peu avec la concentration et, d'autre part, sur les tableaux XXIX , XXX , et XXXI que l_1 varie aussi très peu par rapport à la concentration.

Ces deux faits laissent soupçonner que la concentration en ions sodium reste presque constante dans la solution. La dissociation électrolytique, des associations de 2 groupes $NaSO_3$ qui forment les charnières doit donc être quasiment nulle. Si elle ne l'était pas, comme nous augmentons le nombre de charnières en élevant la concentration, la résistance opposée par la solution devrait nettement diminuer.

Cette hypothèse rejoignant le modèle d'association que proposent ZUNDEL, METZGER et SCHEUING (52) pour les acides polystyrènes polysulfoniques qu'ils ont étudiés par spectroscopie infra rouge en solution dans du chloroforme et dans le chlorure de méthylène.

Ces auteurs proposent l'associat suivant :



Dans ces conditions l'équation (14) peut s'approximer en

$$\gamma \frac{\Lambda}{\Lambda o} = 2\alpha \sum_1^\infty l_i \qquad (15)$$

Soit, d'après (4) (paragraphe 4.2.1.)

$$\sum_1^\infty l_i = \frac{l}{1 - l/K_c}$$

d'où :

$$\gamma \frac{\Lambda}{\Lambda o} = 2 \alpha \frac{1_1}{1 - 1_1/K_2} \qquad (16)$$

Soit

$$\gamma \Lambda = 2 \alpha \Lambda_o \frac{1_1}{1 - 1_1/K_2}$$

Si α était constant, nous devrions obtenir une relation linéaire si nous exprimons $\gamma \Lambda$ en fonction de $1_1/(1 - 1_1/K_2)$

Nos solutions n'étant pas beaucoup plus conductrices du courant électrique que le solvant pur, il y a lieu de déduire la conductivité de ce dernier de la conductivité mesurée pour nos solutions. Nous avons mesuré pour Ro, résistance opposée par le toluène pur : Ro = 7.10^5 ohms.

Pour les trois produits XVI, XIX, XXIX ce calcul nous donne les résultats suivants, obtenus en déduisant des courbes représentées sur les figures 11, 12 et 13 les valeurs de Λ correspondant aux concentrations utilisées dans nos mesures viscosimétriques et en utilisant pour 1_1 et $1_1/K_2$ les valeurs reportées sur les tableaux XXIX, XXX et XXXI.

TABLEAU XXXII

POLYSTYRENE XVI		POLYSTYRENE XIX		POLYSTYRENE XXIX	
$\gamma \Lambda - \frac{\theta}{Ro}$	$1_1/(1-1_1/K_2)$	$\gamma \Lambda - \frac{\theta}{Ro}$	$1_1/(1-1_1/K_2)$	$\gamma \Lambda - \frac{\theta}{Ro}$	$1_1/(1-1_1/K_2)$
$2,4.10^{-7}$	$4,3.10^{-7}$	$13,6.10^{-7}$	$2,66.10^{-9}$	$5,75.10^{-7}$	$1,71.10^{-8}$
2,65 "	2,8 "	6,4 "	1,27 "	5,7 "	1,32 "
4 "	2,25 "	2,9 "	0,98 "	4,4 "	0,91 "
4,5 "	1,77 "	2,05 "	0,765 "	3,6 "	0,7 "

Les résultats de ces opérations sont rassemblés sur la figure 16.

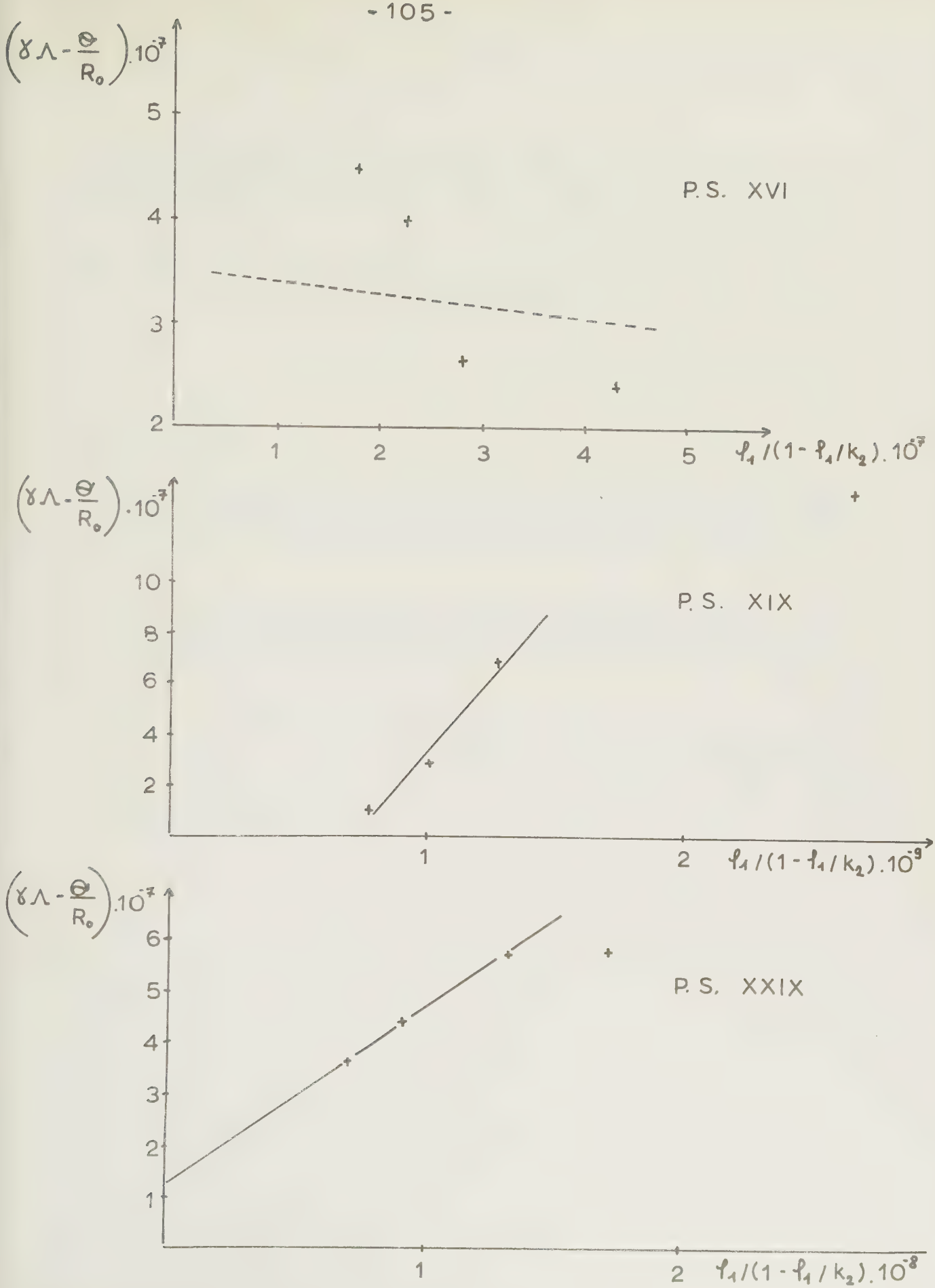

$\left(\gamma\Lambda - \frac{\Theta}{R_o}\right).10^{-7}$
5
4
3
2
P. S. XVI
1
2
3
4
5
$\ell_1/(1-\ell_1/k_2).10^{-7}$
$\left(\gamma\Lambda - \frac{\Theta}{R_o}\right).10^{-7}$
10
8
6
4
2
P. S. XIX
1
2
$\ell_1/(1-\ell_1/k_2).10^{-9}$
$\left(\gamma\Lambda - \frac{\Theta}{R_o}\right).10^{-7}$
6
5
4
3
2
1
P. S. XXIX
1
2
$\ell_1/(1-\ell_1/k_2).10^{-8}$

Fig 16

d'où :

$$\gamma \frac{\Lambda}{\Lambda o} = 2\alpha \frac{1_1}{1 - 1_1/K_2} \qquad (16)$$

Soit

$$\gamma \Lambda = 2\alpha \Lambda_c \frac{1_1}{1 - 1_1/K_2}$$

Si α était constant, nous devrions obtenir une relation linéaire si nous exprimons $\gamma \Lambda$ en fonction de $1_1/(1 - 1_1/K_2)$

Nos solutions n'étant pas beaucoup plus conductrices du courant électrique que le solvant pur, il y a lieu de déduire la conductivité de ce dernier de la conductivité mesurée pour nos solutions. Nous avons mesuré pour Ro, résistance opposée par le toluène pur : Ro = 7.10^5 ohms.

Pour les trois produits XVI, XIX, XXIX ce calcul nous donne les résultats suivants, obtenus en déduisant des courbes représentées sur les figures 11,12 et 13 les valeurs de Λ correspondant aux concentrations utilisées dans nos mesures viscosimétriques et en utilisant pour 1_1 et $1_1/K_2$ les valeurs reportées sur les tableaux XXIX, XXX et XXXI.

TABLEAU XXXII

POLYSTYRENE XVI		POLYSTYRENE XIX		POLYSTYRENE XXIX	
$\gamma \Lambda - \frac{\theta}{Ro}$	$1_1/(1-1_1/K_2)$	$\gamma \Lambda - \frac{\theta}{Ro}$	$1_1/(1-1_1/K_2)$	$\gamma \Lambda - \frac{\theta}{Ro}$	$1_1/(1-1_1/K_2)$
$2,4.10^{-7}$	$4,3.10^{-7}$	$13,6.10^{-7}$	$2,66.10^{-9}$	$5,75.10^{-7}$	$1,71.10^{-8}$
2,65 "	2,8 "	6,4 "	1,27 "	5,7 "	1,32 "
4 "	2,25 "	2,9 "	0,98 "	4,4 "	0,91 "
4,5 "	1,77 "	1,05 "	0,765 "	3,6 "	0,7 "

Les résultats de ces opérations sont rassemblés sur la figure 16.

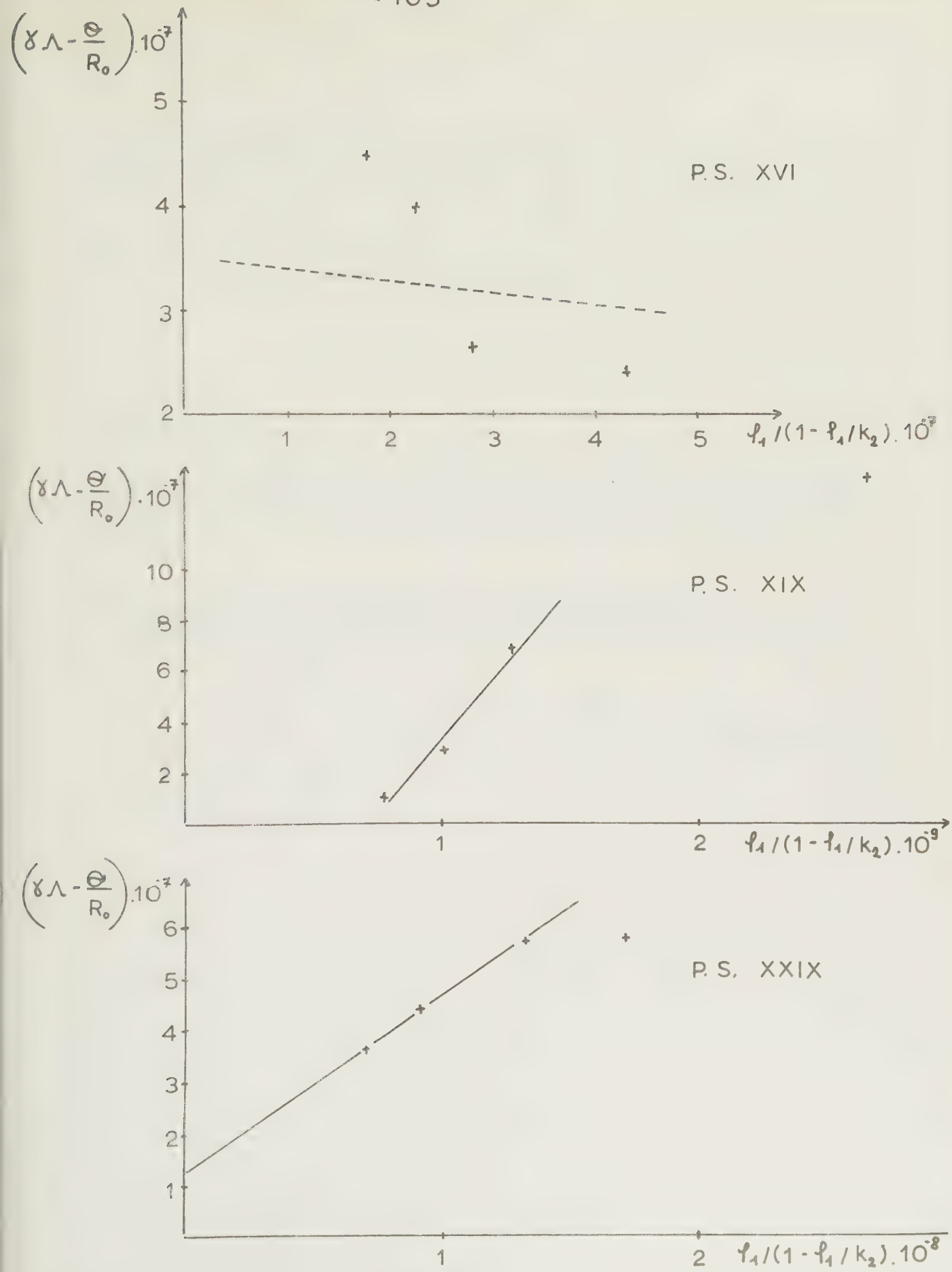

$\left(\gamma\Lambda - \frac{\Theta}{R_o}\right).10^{-7}$
5
4
3
2
1
2
3
4
5
$f_1/(1-f_1/k_2).10^{-9}$
P. S. XVI
$\left(\gamma\Lambda - \frac{\Theta}{R_o}\right).10^{-7}$
10
8
6
4
2
1
2
$f_1/(1-f_1/k_2).10^{-9}$
P. S. XIX
$\left(\gamma\Lambda - \frac{\Theta}{R_o}\right).10^{-7}$
6
5
4
3
2
1
1
2
$f_1/(1-f_1/k_2).10^{-8}$
P. S. XXIX

Fig 16

Nous observons que si les points sont relativement bien alignés dans le cas des polystyrènes XIX et XXIX, les droites obtenues ne passent pas par l'origine, et les pentes des droites qui représentent $\Lambda o\ \alpha$ sont très différentes

- Pour le polymère XVI, il est assez difficile d'en parler (voir figure 16), mais aux erreurs d'expériences près elle est voisine de 0.

- Pour le polymère XIX elle vaut environ 10^{+3},

- Pour le polymère XXIX , 30.

Dans ce cas, nous ne pouvons plus considérer la dissociation des groupes sulfonates comme responsable de la conductivité du milieu, en effet, les concentrations pondérales de nos polymères XVI, XIX et XXIX étaient les mêmes lors de nos mesures conductimétriques ; la concentration en groupes SO_3 Na est donc excessivement variable pour une résistance équivalente de la solution.

Nous considérons donc que le groupe sulfonate, tout dissout qu'il soit dans la solution, se comporte un peu comme le chlorure d'argent dans l'eau, et présente un produit de solubilité très faible.

Ce fait n'empêchant pas les associations comme nous l'avons constaté pour les mesures de viscosité.

CONCLUSION GENERALE

A l'heure actuelle, les études des réactions salines dans des milieux non aqueux sont de plus en plus fréquentes. Les solvants les plus employés sont cependant caractérisés par de fortes constantes diélectriques.

Nous pensons avoir, pour notre part, contribué à la connaissance de l'association, dans un solvant très peu polaire, de groupements qui sont des sels d'acides forts dans l'eau.

Grâce aux mesures de conductivité électrique, nous avons pu nous rendre compte que dans le toluène le sulfonate de sodium présente un produit de solubilité très faible et qu'il n'y a pratiquement pas d'ions sodium libres.

Dans un autre ordre d'idées, nous avons pu mettre en lumière la réactivité particulière du noyau naphtalénique qui, lorsqu'il est suffisamment appauvri en électrons par un substituant à effet inductif - I, peut greffer des substituants en perdant ainsi, en partie, son caractère aromatique.

BIBLIOGRAPHIE

- A.R. MUKHERJEE, P. GHOSH, S.C. CHADHA, S.R. PALIT
  Makrom. Chemie, 80 (1964) 208 - 219

2) - J.C. GALIN, P. REMPP, J. PARROD
  C. R., 260 (7), 5558, (1965)

  - P. REMPP, M.H. LOUCHEUX, J. PARROD, C. SADRON
  Bull. Soc. Chim. Fr., 919, (1960)

3 - M. SZWARC
  Nature, 178, 1168, (1956)

4) - P. MUKERJEE
  Analyt. Chem., 28, 870, (1956)

5) - P. GHOSH, S.C. CHADHA, A.R. MUKHERJEE, S.R. PALIT
  J. Polym. Sci., 10 (2) A 4433 - 4440, (1964)

6) - S.N. CHINAI
  J. Polym. Sci., 17, 391, (1955)

7) - R. SIGNER, A. DEMAGISTRI, C. MULLER
  Makrom. Chemie, 18/19, 139 - 50, (1956)

8) - N. MUKHERJEA, P. REMPP
  J. Chim. Phys., 56, 95, (1959)

9) - H. GILMANN, H. HAULEIN
  J. Am. Chem. Soc., 66, 1515 - 16, (1944)

0) - G. CHARLOT
  Analyse quantitative minérale, P. 915 (Masson Ed.),(1955)

1) - F.P. TREADWELL
  Manuel de Chimie Analytique, Analyse quantitative, II, 512, (1919)

12) - D. BRAUN
  Chimia, 14, 24 - 25, (1960)

3 - GMELIN'S Handbuch der Anorganischen Chemie
  Schwefel, 9, 753, (1963)

4) - P. PASCAL
  Nouveau traité de chimie minérale,XIII (I), 695 - 712 - 765, (1961)

15) - T.J. WALLACE, A. SCHRIESHEIM
J. Applied Chem., 17, (2), 48, (1948)

16) - H.A. JOUNG
J. Am. Chem. Soc., 59, 811 - 812, (1937)

17) - R. KOENIG, A. BANDERET
C.R., 263, 1047 - 1049, (1966)

18) - G. SCHULTZ
Berliner Berichte, 20, - 3162, (1887)

19) - H. ERDMANN
Liebigs Annalen der Chemie, 21, 247 - 344, (1888)

20) - H.E. FIERZ, P. WEISSENBACH
Helv. Chem. Acta, 3, 305 - 318, (1920)

21) - R. LIPMANN, J. JAGUR - GRODZINSKI, M. SZWARC
J. Am. Chem. Soc., 87, (13), 3005 - 7, (1965)

22) - J. M. STEARNE, J. SMID, M. SZWARC
Trans. Faraday Soc., 62, (3), 672 - 87, (1966)

23) - HOUBEN - WEYL
Methoden der Organischen Chemie, X, (4), I, 830 -835,(1968)

24) - Idem
X, (4), I, 811

25) - W.v.E. DOERING, R.G. BUTTERLY, R.G. LAUGHLIN, N. CHAUDHURI
J. Am. Chem. Soc., 78, 3224, (1956)

26) - J. JAGUR, M. LEVY, M. FELD, M. SZWARC
Trans. Faraday Soc., 58, 2168, (1962)

27) - M. LEVY, M. SZWARC
J. Am. Chem. Soc., 82, 521, (1960)

28) - R. KOENIG
Thèse Strasbourg, (1967)

29) - L. GOLD
J. Chem. Phys., 28, 91, (1958)

30) - P. REMPP
C.R., 259, (7), 2434, (1965)

31) - J.W. VAN DER HOFF
The Plastics Laboratory, The Dow Chemical Company
Communication privée, (1968)

32) - C. JULLIEN
C.R., 263, 1514, (1966)

33) - D.J. PIETRZYK et J. BELISLE
Anal. Chem., 38, (8), 969 - 973, (1966)

34) - A. VOGEL
Elementary Practical Organic Analysis, Qualitative Organic Analysis, II, 527, (1959)

35) - TH. J. DEBOER, H.J. BACKER
Organic Synthesis, 36, 16, (1956)

36) - J.M. BOTTE
Les Produits Chimiques de la Mer Rouge - Mulhouse
Communication privée, (1965).

37) - C. DUBOIS
Chimie Analytique, 48, (10), 559 - 565,(1966)

38) - W.R. DOUGHMANN, A.P. SULLIVAN, R.C. HIRT
Analyt. Chem., 30, 1924, (1958)

39) - C. FAGOT, M.R. TERTIAN
Méthodes Physiques d'Analyse
Revue pour l'avancement des méthodes spectrographiques
1, Rue Gaston Boissieu, PARIS XV°, 30, (Janv.-Mars 1966)

40) - G. CHARLOT, B. TREMILLON
Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus, 594 - 596, (1963)

41) - A.R. MATHIESON, R.T. SHET
J. Polym. Sci., 4, (12), 2945 - 62, (1966)

42) - G. CHARLOT
Les Méthodes de la Chimie Analytique
Analyse quantitative minérale, 453, (1960)

43) -J.J. LINGUANE
Electro Analytical Chemistry, 484, (1958)

44) - L.J. BELLAMY
The Infra Red Spectra of Complex Molecules,
(Edition allemande), 269, (1955)

45) - H.J. ELIAS, R. BAREISS
Chimia, 21, 53 - 65, (1967)

46) - J. LINGUANE
Electro Analytical Chemistry, 170, (1958)

47) - INTERNATIONAL CRITICAL TABLES
VI, 231

48) - G. CHARLOT
Les réactions électrochimiques en solution, 112, (1959)

49) - W. KUHN
Kolloïd - Z., 68, 2, (1934)

50) - W. KUHN, F. GRUN
Kolloïd - Z., 101, 248, (1942)

51) - P.J. FLORY
Principles of Polymer Chemistry, (1953)

52) - G. ZUNDEL, H. METZGER, I. SCHEU
Z. für Naturforschung, 22 b, (2), 127 - 131, (1967)

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

ou éventuellement seconde Thèse :

STRUCTURE DES POLYMERES SOUMIS A FORTE PRESSION
ET A CISAILLEMENT

Strasbourg, le 26 novembre 1968
Le Président du Jury
Signé : J. BYE

Vu et permis d'imprimer
Strasbourg, le 26 novembre 1968
LE DOYEN
Signé : J. H. VIVIEN

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

ou éventuellement seconde Thèse :

STRUCTURE DES POLYMERES SOUMIS A FORTE PRESSION
ET A CISAILLEMENT

Strasbourg, le 28 novembre 1988

Le Président du Jury

Signé : J. BYE

Vu et permis d'imprimer

Strasbourg, le 28 novembre 1988

LE DOYEN

Signé : J.H. VIVIEN